

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS R. FRESENIUS

L. FRESENIUS

102. BAND

MIT 48 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1935

Z. anal.
Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

	Seite
Antweiler, H. J., Die Anwendung der polarographischen Methode in der analytischen Chemie. I. Theoretische Einführung (mit 7 Abbildungen)	385
Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J., Über die potentiometrische Phosphatbestimmung	344
Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen II. (Mit 5 Abbildungen)	241
Balarew, D., Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen III (mit 2 Abbildungen)	408
Bennewitz, K. und Kellner, E., Einfaches Verfahren zur pH-Bestimmung mittels Glaselektroden (mit 2 Abbildungen)	1
Bitskei, J., Über die jodometrische Bestimmung des Kupfers	35
Boratyński, Kazimierz, Über die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphaten	421
Cheraskowa, Eugenie und Weissbruth, L., Eine neue Methode zur Trennung und Bestimmung von Schwefel und Selen	353
Chirnoagă, Eugen, Das Titrieren der Jodide in An- oder Abwesenheit von Chloriden und Bromiden mit Jodstärke als Indikator	339
Chlopin, N. J., Elektrometrische Schnellmethode zur Manganbestimmung im Wolframstahl	263
Costeanu, Rodica N., Nachweis und Bestimmung des Goldes mit Hilfe von Kohlenoxyd (mit 2 Abbildungen)	336
Cuvelier, B. V. J., Niederschlagscolorimetrie. Einfluß von NH_4Cl auf die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ und von $(\text{Co.Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (mit 1 Abbildung)	16
Feldmann, Rosalia Wladimirowna, Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Caesiums in Form von Caesium-Wismutjodid	102
Hansen, P. Arne, Die Farbenreaktion des Ammoniaks mit Hypobromit und Thymol	279
Hecht, F. und Kroupa, Edith, Eine Methode zur Analyse sehr kleiner Monazitmengen	81
Höll, K., Über die Bedingungen der Bleichromat-Fällung in der forensischen Analyse	4
Ievinš, A., Der Schwefelgehalt des Leuchtgases als Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten	412
Kauko, Yrjö und Carlberg, Julius, Praktische Ausführung der Kohlensäurebestimmung in Gasmischungen mit Hilfe von pH-Messungen (mit 5 Abbildungen)	393
Kotljär, J. Ch., Zur Bestimmung des Aluminiums in Konserven	172
Lang, R., Volumetrische Bestimmung von Mangan bei Anwendung der induzierten Oxydation von MnII -salz zu MnIII -metaphosphorsäure.	8

	Seite
Lapin, L. N., Eine Wasserstoffsuperoxydreaktion mittels des Diphenylcarbazids	418
Lundin, H., Ellburg, J. und Riehm, H., Schnelle Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl (mit 11 Abbildungen)	161
Ormont, B. und Samoilow, A., Die maÑanalytische Bestimmung von Bornitrid (mit 2 Abbildungen)	20
Ripan-Tilici, Raluca, Konduktometrische Titrationsen von Selenaten mit Bleinitrat und Bariumchlorid (mit 1 Abbildung)	28
Ripan-Tilici, Raluca, Eine direkte und eine indirekte argentometrische Bestimmung von Cyanaten mit Adsorptionsindikatoren	32
Ripan-Tilici, Raluca, Eine gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Selenaten	343
Rosanow, S. N., Vereinfachte Methode nach S. L. Penfield zur Bestimmung des Fluors in Phosphoriten und Apatiten (mit 2 Abbildungen)	328
Schulek, E., Das α -Naphthoflavon, ein neuer Indikator der Bromatometrie	111
Schulek, E. und Floderer, I., Gravimetrische Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure mit besonderer Berücksichtigung des Anästhesins und Novocains in Gegenwart von Fremdsubstanzen	186
Schulek, E. und Gervay, Wilhelmine, Beiträge zu unserer Abhandlung: „Über die Bestimmung des Hexamethylentetramins usw.“	271
Schulek, E. und Gervay, Wilhelmine, Über die quantitative Bestimmung des Urethans auch in Gegenwart von Amidopyrin, Theobromin, Coffein, Barbitursäure- und Carbamidderivaten	275
Snethlage, H. C. S., Über die titrimetrische Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit Chromsäure (mit 1 Abbildung)	321
Spacu, G. und Kuraš, M., Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle. I. Mitteilung: Die Bestimmung des Kupfers	24
Spacu, G. und Kuraš, M., Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle. 2. Mitteilung: Die Makro- und Mikrobestimmung des Cadmiums	108
Spacu G. und Macarovici, C. G., Eine neue makro- und mikrogravimetrische Methode zur Bestimmung des Kupfers	350
Tscherwjakow, N. I. und Ostroumow, E. A., Zur Frage der Bestimmung kleiner Vanadiummengen in Uranpräparaten	181
Winkler, L. W., Bestimmung sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft (Zweite Abhandlung)	99

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. W. M. Hartmann.

Photoelektrisches Colorimeter für Fluoridbestimmungen in natürlichen Wässern (L. V. Wilcox)	38
Messung der Leitfähigkeit beliebiger, auch nichtwäßriger Lösungen (W. Fink und P. Gross)	39
Zentrifugieren zum Auswaschen kleiner Niederschlagsmengen (L. Urbanek)	39

	Seite
Flammpunktprüfung (S. Erk. A. Baader)	39
Stickstoffbestimmung (D. Bach. W. B. Meldrum, R. Melampy und W. D. Myers. G. Colombo. G. Baroni)	40
Calorimetrie (W. Schultes und R. Nübel. A. Gramberg. British Fuel Research Board. A. Sanielevici. A. Tian)	113
Methode zur Erzielung beständiger niedriger Temperaturen (J. W. Sulzow)	116
Temperaturregulierung (C. C. Coffin. G. Grinling. F. G. H. Tate)	198
Maßanalyse (C. W. Foulk und L. A. Pappenhausen. D. Tisch- schenko. L. Waldbauer, D. C. McCann und L. F. Tuleen. W. W. Russell und D. S. Latham. A. Thiel und G. Schulz. G. S. Hartley. E. W. Meeker und E. C. Wagner. A. Eisner und E. C. Wagner) [mit 1 Abbildung]	353
Gasanalyse (P. G. T. Petersen. A. M. Dubowitzki und N. I. Krjutschkow. H. R. Ambler. S. Kagan. H. R. Ambler und T. C. Sutton. J. Happel und D. W. Robertson. H. Tropsch und W. J. Mattox. S. Mischonsniky. J. R. Branham und M. Shepherd. A. Luszcak. H. Seebaum und W. Oppelt. W. Zwieg und F. Kossendey. M. P. Matuszak. H. Kahle. B. H. Wilsdon und F. J. McConnell. E. K. Gerling. A. Grebel. J. A. Shaw. J. L. Tremblay) [mit 2 Abbildungen]	428
Reagenzien für die qualitative und quantitative Analyse (J. Vers- luis. E. W. Blank. J. Barceló)	438

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Brückner. W. Dehio. E. Einecke. P. Haas. W. M. Hartmann.
F. Neumüller. J. Reese. K. Schröder.

Fortschritte in der analytischen Chemie des Wismuts (C. Mahr. R. Montequi und J. G. Carreró. E. v. Migray. J. E. Hendrick. C. V. Bordeianu. L. A. Haddock. A. J. G. Smout und J. L. Smith. N. Kameyama und S. Makishima. B. Park. L. C. Nickolls. Ch. C. Nitchie. L. Malossi L. Vanino und F. Treubert)	41
Aluminiumbestimmung in Aluminiummetall und dessen Legierungen (J. J. Lurje) [mit 1 Abbildung]	116
Untersuchung von Stahl (K. A. Suchenko. S. P. Leiba und M. M. Schapiro)	117
Zur Anwendung der Methode von A. Stock zur Fällung von Fe und Al als Hydroxyde (G. Brisgalow)	119
Schnellmethode zur Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen (R. N. Golowaty und Sidorow)	119
Schnellbestimmung geringer Mengen Natrium (E. R. Caley, C. T. Brown und H. P. Price)	119
Zur Reduktion des Phosphormolybdätniederschlags bei der colori- metrischen Phosphorbestimmung (G. van der Lingen)	120
Legierungen (F. P. Treadwell. F. Schwarz. M. P. Foerster. H. Neubert. E. Azzarello und A. Accardo. A. J. Lindsey und H. J. S. Sand. A. Lassieur. C. W. Anderson. C. L. Barber. W. Boehm. E. Schürmann)	120
Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl nach direkten physi- kalischen Verfahren (P. Klinger und H. Fücke. Chemiker-	

	Seite
Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. W. Böttger. G. Linke. C. Benedicks. J. R. Cain und L. C. Maxwell. W. R. Fleming. E. E. Weibel)	199
Schwefelverbindungen (R. B. Roschal. E. L. Baldeschwieler. C. E. Lachele. E. Cherbuliez und Anna Herzenstein. R. Foerster und R. Vogel)	204
Jod (Helen Quincy Woodard. K. Fajans. E. A. Koósis).	211
Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd (P. Woog, R. Sigwalt und J. de Saint-Mars)	213
Schwefelbestimmung (G. Galfajan. J. Homme. L. D. Hewitt)	215
Beitrag zum Studium der Metaphosphorsäure (A. Travers und Chu)	215
Mikrochemie (L. Rosenthaler. P. Krumholz und J. Vasquez Sanchez. F. Feigl. A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff. N. S. Poluektoff. J. V. Dubský, J. Trtílek und A. Okáč. G. Hellsing. K. Heumann. F. Emich. Olga S. Fedorova. Georges Glomaud. J. V. Dubský und J. Trtílek. Vl. Staněk und T. Nemes. Carl Urbach und R. Baril. Carl Urbach. J. H. Yoe)	280
Bestimmung der Arsenate mit Jod in schwefelsaurer Lösung (M. F. Taboury und H. Audidier. E. Dufilho)	357
Titrimetrische Phosphorsäurebestimmung in Calcium enthaltenden Lösungen (P. Damsgaard-Sørensen)	357
Diäthylbenzhydraminhydrochlorid als qualitatives Reagens auf Salpetersäure neben salpetriger Säure (A. Ogata und M. Konishi)	358
Stahl und Eisen (L. Silverman. A. Travers. W. W. Stevénson. M. Johnson)	358
Analytisch verwertbare Verbindungen des Vanadins mit Oxychinolin (R. Montequi und M. Gallego)	360
Alkalien (A. J. Lewitzki und A. A. Lessjukowa. T. C. Chang und Chao-Lun Tseng)	439
Dreiwertige Metalle (N. I. Matwejew. L. Lehrmann und E. A. Kabat)	440
Nickel und Kupfer (J. Ranedo. W. R. Meyer. H. W. Moseley. A. G. Rohwer und Margaret C. Moore. H. B. Hope und Madeline Ross)	441
Volumetrische Bestimmung des Bleis in Lösungen von basischem Bleiacetat (M. Dominikiewicz und M. Kijewska. W. Schubín. M. I. Schubín)	443
Maßanalytische Bewertung des QuecksilberII-chlorids (M. Ragno. L. Irrera)	444
Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Bariums in Bariumchlorid durch Titration mit Oxalsäure (N. A. Tananaeff und Ch. N. Potschinok)	444
Trennung des Thalliums von den anderen Metallen (A. A. Noyes, W. C. Bray und E. B. Spear. I. Wada und R. Ishii)	444

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

Halogen (F. Govaert)	50
Arsen (F. Garelli und B. Carli)	50

	Seite
Phosphor (F. Garelli und B. Carli)	50
Verwendung der mikroanalytischen Methode von Fritz Pregl zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bei explosiven Flüssigkeiten (M. Freri)	289
Fluor (Donald M. Hubbard und Albert L. Henne)	360

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

H. Brückner. P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

Furfurol (S. Schmidt-Nielsen und L. Hammer. E. Simon. Elizabeth E. Hughes und S. F. Acree. N. C. Pervier und R. A. Gortner. O. C. Magistad. P. N. van Eck. W. J. Powell und H. Whittacker)	51
Blausäure (A. Goudswaard. D. L. Fox. L. R. Bishop)	53
Bestimmung der Milchsäure neben Bernsteinsäure (Smit. A. Tasman)	54
Glycerinuntersuchung (P. Fuchs. L. V. Cocks und A. H. Salway)	54
Aldehyde und Ketone (M. W. Carey, L. W. Green und R. E. Schoetzw. J. Bougault und J. Leboucq. H. Schultes. Malaprade. R. J. W. Le Fèvre und J. Pearson. R. Raw. L. Palfray, S. Sabetay und Denise Sontag)	128
Mercaptane (W. A. Schulze und L. V. Chaney. G. R. Bond. P. Borgstrom und E. E. Reid)	217
Untersuchung der Hofmannschen Isonitrilreaktion (P. Dumont und A. Declercq)	289
Nachweis primärer und sekundärer Amine (Edward Lyons)	290
Nachweis organischer Verbindungen (L. Rosenthaler)	290
Empfindlichkeit der Persalpetersäurereaktion zum Nachweis von Benzol (J. B. Ficklen und W. A. Cook)	290
Farbreaktionen von m-Dinitrobenzol im alkalischen Medium (M. Péronnet und R. Truhaut)	291
Anwendung des Ferrosulfats und Bromwassers zum Nachweis einiger substituierter Phenole (R. Folch und O. Fernández)	292
Kresole (L. Schumann. C. E. Sage und H. R. Fleck)	292
Bestimmung von Propylen und Cyclopropan in Gemischen dieser beiden Gase (S. Z. Roginski und F. H. Rathmann)	292
Mikromethode zur Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen (H. R. Nanji. R. D. Cool)	293
Mikrochemie (L. Rosenthaler. Richard Kuhn und Hubert Roth. A. Friedrich und S. Rapoport)	361
Untersuchungen über ein Reagens der Enolform (A. Dansi und A. Sempronj)	363
Über die Antimontrichloridreaktion mit Verbindungen, die fünfgliedrige monoheterocyclische Ringe enthalten (V. E. Levine und E. Richman)	363
Identifizierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin	364
Colorimetrische Bestimmung von Allantoin (K. Ro. R. Fosse und V. Bossuyt)	365
Bestimmung der Farbkonzentration der Nigrosine auf chemischem Weg (N. A. Ssychra)	365

Maßanalytische Bestimmung von 8-Oxychinolin (H. R. Fleck, F. J. Greenane und A. M. Ward. H. A. Bright und R. M. Fowler)	366
Trennung von 1- und 2-Methylnaphthalin (G. T. Morgan und E. A. Coulson. R. Weißgerber und O. Kruber. R. E. Steiger)	366
Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung organischer Substanzen auf Reinheit (R. N. M. A. Malotaux und J. Straub. W. F. White)	368

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

H. Brückner. F. Neumüller. R. Strohecker.

Untersuchung von Obst und Obstkonserven (E. B. Hughes und A. E. Maunsell. C. L. Hinton)	54
Untersuchung von Honig (R. E. Lothrop und S. I. Gertler. H. A. Schuette und R. J. Pauly. H. S. Paine, S. I. Gertler und R. E. Lothrop)	56
Untersuchungen über die Abhängigkeit der Viscosität verdünnter Lösungen von Kassawamehl und anderer Stärkearten (G. G. Pierson)	58
Vitamine (A. L. Bacharach und E. Lester Smith. A. H. Bennett. J. Tillmans, P. Hirsch und R. Vaubel)	219
Über die Anwendung von Selen bei der Phosphor- und Stickstoffbestimmung in Phosphatiden (F. E. Kurtz)	221
Untersuchung der Eier (V. Froboese. J. Großfeld und J. Peter. H. Mohler und J. Hartnagel. A. W. Thomas und Marguerite A. van Hauwaert)	369
Bestimmung der Ranzigkeit von Mehlen und Grießen (J. Berlie)	370
Lebensmittelfarbstoffe (P. Ruggli und H. Benz)	371

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius. F. Neumüller.

Bestimmung einzelner Pflanzenbestandteile (R. H. Dastur und K. M. Samant. E. G. B. Calvert. H. Walbaum und A. Rosenthal. R. E. Oltman. I. J. Duncan und R. B. Dustman)	59
Schnellanalyse von Tönen und Schamotten (S. S. Schukowskaja und S. T. Baljuk)	61
Graphische Darstellung der Bestimmungen von CaO und SiO ₂ in Kalksteinen (W. A. Issjemin)	62
Konduktometrische Chlorbestimmung in den Abgasen der Weißkalkfabrikation (S. W. Ogur)	62
Analyse von Zementen (M. I. Saitsewa. A. Filosofov)	63
Bestimmung von freien Metallteilchen in Staub (T. J. Ward)	64
Nachweis von Fluor in gläsernen Gerätschaften (E. Baroni)	64
Gerät zur laufenden elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in einer technischen Natronlauge (A. S. Smith)	65
Technische Lösungsmittel (H. H. Weber und F. Hauck. F. Hauck)	132

Teeruntersuchung (G. Barr und A. L. Thorogood. W. L. Moldawski)	135
Derriswurzel. Rotenon (D. R. Koolhaas. R. C. Roark. Betrem. N. S. K. Kaisha. C. D. V. Georgi und Cunn Lay Telk. W. M. Davidson. P. W. Danckwortt, H. Budde und G. Baumgarten. E. P. Clark. W. A. Gersdorff. S. Takei, S. Miyajima und M. Ono. E. Späth und O. Pesta)	135
Bestimmung des Schwefels in Hochofenschlacken (R. N. Golowaty und P. S. Sawjalow)	221
Bestimmung der Stickoxyde in Kokereigasen (F. A. Ignatenko)	222
Phosphate und phosphorhaltige Düngemittel (F. Mach und P. Lederle. A. Suchier. W. R. Austin. C. Ahrens. W. E. Tischtschenko und M. M. Raines. K. Scharrer. N. v. Bittera. L. Dwořak. Th. Dunkel. N. Blome. A. Travers und Bauer. K. Bamberg. J. D'Ans, F. Pohle und W. Schuppe. R. Dubrisay. C. C. Howes und C. B. Jacob. F. Scheffer) [mit 1 Abbildung]	222
Jodometrische Phosphorsäurebestimmung in Ernteprodukten und Ackerböden (F. Frodl)	235
Feste Brennstoffe (N. Hessler. M. Dolch. E. B. Kester, E. J. Schneider und F. W. Jung. K. Drees und G. Kowalski. S. Hellmann. F. Roll und E. Stach. N. N. Gawrilow und L. A. Weissbrut. R. A. Mott und R. V. Wheeler. K. Bunte und W. Ludewig. W. Ludewig. B. G. Šimek, F. Coufalík und Z. Beránek) [mit 1 Abbildung]	294
Schmierölprüfung (M. Freund und St. Thamm. E. Thomas und J. Ballet. C. L. Knopf. H. Umstätter. J. Tausz und P. Székely. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, A. G. J. Tilman. J. S. Phelps. Yacco S. A. F. H. J. Young. H. v. d. Heyden und K. Typke)	299
Analyse sulfonierter Öle (E. R. Theis und J. M. Graham. K. Lindner, A. Russe und Anneliese Beyer. R. Hart)	303
Motorkraftstoffe (E. Wendehorst und E. Knoche. S. S. Nametkin und E. A. Robinson. M. J. Herbrich. G. Egloff, J. C. Morrell und P. Truesdell. O. C. Bridgeman und J. C. Molitor. T. H. Rogers und V. Voorhees. H. O. Ervin. E. R. Gillis. C. C. Minter. A. Dongescu)	308
Mineralfarben (E. J. Dunn jun. W. Droste. R. Salvadori. R. Beuerle)	312
Zement (L. A. Wagner. S. C. Pierce und H. Mc C. Larmour. Dunagan. H. R. Nettles und J. M. Holme. W. Marschner. G. E. Bessey. C. Vittori. D. I. Watson. P. N. Grigorjeff und S. E. Chaikina. W. Wittekindt)	313
Bestimmung geringer Calciumcarbidmengen in Schlacken (A. Alexandrow)	315
Schellack (O. M. Olsen. C. C. Hartman. A. G. Stillwell. W. F. Whitmore. H. Weinberger und W. H. Gardner)	373
Bestimmung von Stärke als Schlichte (B. X. Herman)	375
Kautschuk (J. J. B. Deuss. K. Memmler. Komitee für Kautschukchemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. A. Dubosc. J. A. S. Morrison. F. C. van Heurn und M. A. Begheyn. G. Bosse. O. de Vries. S. D. Gehman und J. S. Ward. F. W. Busse und W. B. Doggett. A. R. Pearson. J. B. Tuttle. J. A. Schaeffer. H. P. Stevens. E. Baldeschwieler. J. A. Robertson und J. Young. J. G. Mackay. R. T. Mease und N. P. Hanna.	

E. D. Donaldson. T. Callan und N. Strafford. J. Lagerqvist. Jöcum und Neis. E. A. Hauser, M. Hünemörder und H. Miedel. A. R. Kemp, W. S. Bishop und T. J. Lackner. T. L. Garner. H. F. Palmer und G. W. Miller. E. A. Georgi. Komitee zur physikalischen Prüfung der Rubber Division der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. H. A. Depew. F. D. Abbott. W. B. Wiegand und H. A. Braendle. D. J. van Wijk) [mit 1 Abbildung]	446
Unterscheidung von Catechu, Gambir und Kino (H. Freytag. W. Appellius und L. Keigueloukis. D. Hooper. A. Ch. Chapman)	455
Bestimmung von Campher in Celluloid (A. Hervé)	456

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. P. Haas. E. Schubert.
O. Frhr. v. Lupin.

Mikrochemie (Johann Straub und E. Mihalovits. J. Bodnár und A. Karell. C. Strzykowski und L. Déverin. F. Amelink. M. Wagenaar. L. Geret. C. van Zijp)	65
Alkaloide (L. Rosenthaler. M. Polonovski)	69
Ätherische Öle (L. W. Winkler. E. Ekman und A. Samy-schlayewa. W. Zimmermann. K. Bodendorf. N. Piles-hajew. L. Kofler und F. Krämer. P. Horkheimer. J. Reilly, N. Noonan und P. J. Drumm. W. Peyer und H. Iffinger. S. Kroll. W. J. Blackie. J. F. Clevenger. M. L. Pabst und A. R. Bliss. A. R. Bliss jun., M. L. Pabst, R. W. Morrison und E. O. Prather jun.)	141
Bestimmung von Kokain und Novocain (F. W. Co Tui und A. Benaglia. C. Offerhaus und C. G. Baert. L. Rosenthaler)	237
Bestimmung von Strychnin (Ch. F. Poe und J. E. Sellers. H. Fujiwara. H. M. Burlage, M. L. Jacobs und F. J. Le Blanc. G. A. Sticht. E. Léger)	238
Ätherische Öle (J. Zimmermann. R. Huerre. R. E. Meyer. S. Sabetay und Denise Sontag. Ch. Lagneau. A. Sabatié und B. Angla)	315
Drogen (L. Kofler und M. Marek. H. Will. W. Peyer. R. Eder und Anna Sack. Fr. W. Freise)	318
Bestimmung von Opiumalkaloiden (A. R. Bliss jun., E. D. Davy, J. Rosin, W. H. Blome und R. W. Morrison. J. Rossin. R. Eder und W. Stucki. L. van Itallie. B. Kljatschkina. J. M. A. Hegland. A. Leulier und B. Devon. L. Kofler und A. Kofler. A. I. Portnow. E. N. Winogradowa. L. Ekkert. A. R. Bliss jun., E. D. Davy, W. H. Blome, N. T. Chamberlin, R. W. Morrison und R. I. Grantham)	376
Wasserbestimmung in Drogen (G. Junghans)	384

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin. L. Fresenius. P. Haas.

Literatur (E. Abderhalden. P. Hirsch. J. H. Northrop und M. Kunitz. C. Neuberg und E. Simon. K. Tauböck. T. Thunberg. K. Hinsberg)	69
--	----

Chemische und biochemische Methoden zum Nachweis und zur Wertbestimmung von Vitaminen (O. Rosenheim und E. Schuster. O. Dalmer, P. von Dobeneck, G. Domagk und F. Laquer. O. Rosenheim und Th. A. Webster. H. Brockmann. A. W. Davies. A. B. Mc Coord und E. M. Luce-Clausen. E. Rosenthal und J. Erdélyi. Marie van Eekelen. E. Sapegno. A. Chevallier und P. Chabre. A. E. Gillam, I. M. Heilbron, R. A. Morton, G. Bishop und J. C. Drummond. H. Goldhammer und F. M. Kuen. A. E. Gillam. Th. Moll, O. Dalmer, P. von Dobeneck, G. Domagk und F. Laquer. A. Winterstein und K. Schön)	70
Chemische und biochemische Methoden zum Nachweis und zur Wertbestimmung von Vitaminen (R. R. Williams, R. E. Waterman und J. C. Keresztesy. J. P. Spruyt. H. W. Kinnersley und R. A. Peters. H. W. Kinnersley, R. A. Peters und Vera Reader. A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer und F. Schultz. H. H. Mitchell. R. Kuhn, P. György und Th. Wagner-Jauregg. Anne Bourquin und H. C. Sherman. Th. Wagner-Jauregg. P. György, F. W. van Klaveren, R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg. B. Josephy. T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer. Th. W. Birch, L. J. Harris und S. N. Ray. O. A. Bessey und C. G. King. A. H. Bennett und D. J. Tabbert. E. Gabbe. A. Emmerie und Marie van Eekelen. B. Ahmad. E. Martini und A. Bonsignore. V. Demole. H. C. Sherman, V. K. La Mer und H. L. Campbell. J. A. Höjer. H. Lund, B. Spur und L. S. Fridericia. E. J. Baumann und Nannette Metzger. W. A. Waugh, O. A. Bessey und C. G. King. F. Holtz, F. Laquer, H. Kreitmair und Th. Moll. A. Scheunert und M. Schieblisch. M. Schieblisch. G. Weidlich. J. Brückner. H. S. Olcott und H. A. Mattill)	146
Mikrochemie (F. Rappaport und D. Rappaport. Robert Alexander Mc Cance und Henry Leigh Shipp. Sergius Morgulis und Martha Hemphill. K. Ohta. A. Fölling. Earl Judson King und Helen Stantial, J. C. Morgan und Earl J. King. H. R. D. Jacobs. W. S. Hoffman. Akiji Fujita und Danzo Ivatake. F. Rappaport und R. Pistiner. F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl. A. Heiduschka und H. Lindner, A. Wassitzky. C. Liebermann und Hans Burchard. C. Urbach. O. Rosenheim und Irvine H. Page. H. Wieland und G. A. C. Gough. L. Rosenthaler)	456
5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.	
Von	
H. Brückner. W. Fresenius.	
Untersuchung und Identifizierung der Art der Tinte von Schriftzügen (T. J. Ward)	79
Untersuchungen über die Verfälschung von Wasserzeichen (J. Grant).	159

Einfaches Verfahren zur p_H -Bestimmung mittels Glaselektroden.

Von

K. Bennewitz und E. Kellner.

[Eingegangen am 20. April 1935.]

Während in England und Amerika Glaselektroden zur p_H -Bestimmung schon vielfach verwendet werden, ist ihre Benutzung in Deutschland noch wenig bekannt. Das mag zum Teil daran liegen, daß das Arbeiten mit dem Elektrometer nicht bequem ist und zahlreiche Fehlerquellen besitzt. Letzteres trifft auch bei dem heute bevorzugten Röhrenvoltmeter zu. Vor kurzem wurde eine neue Anordnung¹⁾ beschrieben, die an dessen Stelle ein ballistisches Galvanometer verwendet. Hierin liegt zweifellos ein Fortschritt hinsichtlich der praktischen Verwertung; indessen ist das dort verwendete Verfahren noch recht kompliziert und ziemlich kostspielig. Im folgenden sollen nun zwei Methoden angegeben werden, die sich beide durch Billigkeit auszeichnen, die zweite auch durch sehr einfache Handhabung und Sicherheit.

Der durch eine Glaselektrode fließende Strom ist wegen ihres hohen Widerstandes zu gering, als daß man ihn im gebräuchlichen Spiegelgalvanometer direkt messen könnte. Benutzt man nun diesen Strom, um einen Kondensator aufzuladen, den man dann über ein Galvanometer ballistisch entlädt, so ist damit zwar ein Verstärkungseffekt erzielt, der zur Messung durchaus genügt, aber man nimmt verschiedene Mißstände in Kauf. Einmal benötigt die Aufladung einer hinreichend großen Kapazität eine für die Praxis viel zu lange Zeit (etwa 10 Minuten), die andererseits wieder hohe Ansprüche an die Güte des Kondensators, also an seine Isolation stellt. Dann aber wird auch der beste Kondensator nicht frei von dielektrischen Rückständen sein, die wieder von der Zeitdauer der Beladung abhängen. Diese Fehler lassen sich dadurch beheben, daß man Vergleichsmessungen mit einer bekannten EMK ausführt. Das gelingt mit folgenden zwei Anordnungen.

1. Vergleichsmessung²⁾. Geht man jedesmal vom völlig entladene[n] Kondensator aus und legt nacheinander die zu messende Glas-

¹⁾ C. Morton, Journ. Scient. Instrum. 7, 187 (1930). — ²⁾ Diese Methode ist der eingangs zitierten sehr ähnlich.

kette und eine Potentiometerspannung gleicher Stärke an, so ist es nicht nötig, die völlige Aufladung des Kondensators abzuwarten, wenn man nur gleiche Zeiten auflädt und sofort entlädt, wobei gleiche Widerstände in beiden Kreisen vorausgesetzt sind. Die Fehler des Kondensators, Eigenleitung und dielektrischer Rückstand, fallen dann heraus, und man kann sich eines billigen Rundfunkkondensators von etwa $3 \mu F$ bedienen. Die Gleichheit der Galvanometerauslässe ist durch Probieren zu ermitteln, was bei etwas Übung und Kenntnis der Empfindlichkeit nach 2–3maliger Wiederholung gelingt. Die Messung erfordert von Zeit zu Zeit eine Bestimmung des Widerstandes der Glaskette, der sich in sehr verschiedenem Betrage ändern kann. Diese Messung geschieht im selben Apparat durch Verwendung einer bekannten Pufferlösung an Stelle der unbekannten, und Einstellung der ihr entsprechenden Spannung im Potentiometer.

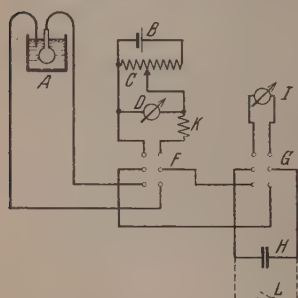


Abb. 1.

- A = Glaselektrode
 B = Batterie
 C = Potentiometer
 D = Millivoltmeter
 F = } Wippen
 G = }
 H = Kondensator
 I = Spiegelgalvanometer
 K = Hochohmwiderstand
 L = Schalter

Die Gleichheit der beiden Ausschläge wird hierbei durch Variation des Hochohmwiderstandes im Eichkreis erzielt. Als Vergleichsinstrument dient ein Spiegelgalvanometer von etwa $1 \cdot 10^{-8}$ Coulomb Empfindlichkeit. Die Schaltung und Anordnung ergibt sich aus Abb. 1. Man erreicht bei einem Widerstand der Glaselektrode von etwa 20–30 Megohm eine Genauigkeit von $\Delta p_H \sim \pm 0,005$.

An Instrumenten usw. benötigt man ein einfaches Millivoltmeter, wie es heute von verschiedenen Firmen schon sehr preiswert geliefert wird; im übrigen lassen sich alle anderen Teile wie Schalter, Potentiometer, Kondensator und Hochohmwiderstände aus käuflichen Rundfunkartikeln zusammensetzen. Allein kostspielig ist ein geeignetes Spiegelgalvanometer, gegebenenfalls eine Stoppuhr.

Als Nachteile dieses Verfahrens sind zu nennen: Ausführung mindestens zweier Beobachtungen, die außerdem als ballistische eine gewisse Übung voraussetzen und infolgedessen zu Fehlern führen können; genaues Abstoppen; Belastung der Kapazität mit nicht unerheblicher Ladung, wodurch Rückstandsfehler denkbar sind; Notwendigkeit der Widerstandsmessung, die ein zeitraubendes Umfüllen der Glaselektrode erfordert.

2. Kompensationsmethode. Alle diese Nachteile vermeidet eine zweite Methode, nach der Glaskette und Potentiometer gegeneinander geschaltet an einen Kondensator gelegt werden, der dann über ein Spiegel-

galvanometer entladen wird. Durch Variation des Potentiometers wird der Ausschlag auf Null gebracht. Die Schaltung folgt aus Abb. 2.

Diese Nullmethode gewährleistet eine größere Genauigkeit, da die Beobachtung der Nullstellung sehr empfindlich ist und keine Übung voraussetzt. Da nun mit Annäherung an die Nullstellung die Aufladung des Kondensators immer geringer wird, ist die Gefahr eines dielektrischen Rückstandes hier praktisch vermieden. Die Dauer der Aufladung ist nicht an das Ablesen einer Uhr gebunden und kann bei der ersten Grobeinstellung kurz gehalten werden, bei der endgültigen Nullstellung ist eine längere Aufladung vorteilhaft zur Erhöhung der Empfindlichkeit, wenn solche gewünscht wird, ohne daß dadurch ein Fehler eintreten kann. Die Messung des Widerstandes der Glaselektrode fällt fort; somit spielt ihre Veränderlichkeit keine Rolle. Die Bedienung der Schalter ist hier viel einfacher als bei Methode 1. Die Genauigkeit beträgt bei Benutzung eines Spiegelgalvanometers von obiger Empfindlichkeit $\Delta p_H \sim \pm 0,003$. Genügt eine solche von $\pm 0,03$, so kann man sich an Stelle eines hochwertigen Spiegelgalvanometers eines der neueren einfachen Instrumente, z. B. des „Mirravi“ (Hartmann & Braun) bedienen.

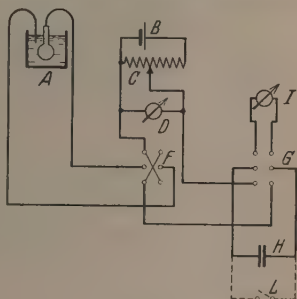


Abb. 2.

- A = Glaselektrode
- B = Batterie
- C = Potentiometer
- D = Millivoltmeter
- F = } Wippen
- G = }
- H = Kondensator
- I = Spiegelgalvanometer
- L = Schalter

Die Verwendbarkeit dieser beiden Methoden ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die zu messende Lösung in der Glaselektrode auch wirklich ihr Eigenpotential zeigt. Es ist hier nicht der Ort zur Behandlung dieser wohl noch nicht endgültig gelösten Frage, aber nach den vorliegenden Literaturangaben darf man damit rechnen, daß bei Verwendung geeigneten Glasmaterials für die Elektrode der Bereich zwischen $p_H = 2$ und $p_H = 9$ für die meisten in Betracht kommenden Fälle richtige Werte liefert. Im übrigen wird darauf hingewiesen, daß auch die Chinhydronelektrode nicht immer anwendbar ist.

*Jena, Chemisches Laboratorium der Universität.
Physikalisch-chemische Abteilung.*

Über die Bedingungen der Bleichromat-Fällung in der forensischen Analyse.

Von

Dr. Karl Höll.

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover.
Direktor: Professor Dr. Danckwortt.

[Eingegangen am 10. Mai 1935.]

Für den Nachweis geringer Mengen Blei, die sich in Fällen von akuter oder chronischer Bleivergiftung in Organen von Menschen und Tieren finden, sind von P. W. Danckwortt und W. Ude¹⁾ und P. W. Danckwortt und E. Jürgens²⁾ im hiesigen Institut exakte Methoden ausgearbeitet worden. Der von den genannten Autoren angegebene Bleinachweis — Fällung als Bleichromat und mikrochemische Bestimmung als Tripelnitrit — hat vor anderen den Vorzug, spezifisch und besonders empfindlich zu sein, ohne daß er durch organische Stoffe eine Störung erfährt.

Der Untersuchungsgang ist im Prinzip folgender: Die organische Substanz wird in der Kälte und nachfolgend in der Hitze mit Salpetersäure (D 1,480) zerstört. Nach Abtrennung der unzerstörbaren Anteile, die später in der Oxydationsschmelze mineralisiert werden, wird die Salpetersäure durch Erhitzen verdampft und der Rückstand mit Wasser mehrmals aufgenommen. Nach Einstellung der Lösung auf einen bestimmten p_H -Wert wird nach Zusatz von Kupfernitrat mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach mehrmaliger Reinigung des Schwefelwasserstoffniederschlags wird die salpetersaure Lösung eingengt und mit 1 Tropfen der verbleibenden Lösung das Blei mikrochemisch als Kalium-Kupfer-Bleinitrit bestimmt (Tripelnitritreaktion). Die restliche salpetersaure Lösung des Schwefelwasserstoff-Niederschlags wird nach dem Eindampfen mit Natriumacetat aufgenommen; nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wird das Blei mit Kaliumdichromat gefällt und das abzentrifugierte Bleichromat darauf jodometrisch bestimmt. [Einzelheiten siehe P. W. Danckwortt und K. Höll³⁾].

Anlaßlich einer größeren Untersuchung über das normale Vorkommen von Blei in den Organen gesunder Haustiere³⁾ beobachteten wir, daß bei sehr geringen Bleimengen, wie sie hier gefunden werden, die Konzentration der Essigsäure, des Natriumacetats und des Kaliumdichromats eine Rolle spielt. Diese Beobachtungen haben wohl auch B. Behrens und H. O. Behrens⁴⁾ gemacht, wenn sie sagen, daß die „Löslichkeit

¹⁾ Arch. der Pharm. **264**, 712 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 269 (1926).

— ²⁾ Arch. der Pharm. **266**, 367 (1928); vergl. diese Ztschrft. **76**, 398 (1929).

— ³⁾ Deutsch. Tierärztl. Wochenschrft. **42**, 586 (1934). — ⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **164**, 501 (1934).

des Bleichromats besonders bei kleinen Mengen von unkontrollierbaren Nebenumständen abhängig ist.“

Über die Bedingungen der Bleichromatfällung finden sich teilweise widersprechende Angaben in der Literatur. L. T. Fairhall und K. Akatsuka¹⁾ fanden, daß „die Essigsäure keinen merkbaren Löslichkeitseffekt auf den Bleichromatniederschlag hat“. H. Huybrechts und Ch. Degard²⁾ fanden, daß „in Kaliumchromatlösungen auch in Gegenwart von Eisessig oder in Mischungen von Ammoniumacetat, Eisessig und Calciumchromat das Salz praktisch unlöslich ist“. E. A. Goode und W. H. Summers³⁾ bemerkten aber „einen deutlichen Einfluß der Essigsäure- und Ammoniumacetatkonzentration“. Es erschien daher wichtig, diese Angaben nachzuprüfen, um sie für den toxikologischen Analysengang auszuwerten.

Zu den vorliegenden Versuchen wurden Bleilösungen verwendet, die 0,1 mg Pb (und weniger) in 15 ccm Flüssigkeit enthielten. Zunächst wurden reine Lösungen verwendet, später auch solche, die organische Stoffe enthielten, wie man sie bei der toxikologischen Analyse erhält.

Tabelle I.

Einfluß der Natriumacetatkonzentration auf die Bleichromat-Fällung. 0,1 mg Pb in 15 ccm 1%iger Essigsäure (+ Natriumacetat) zu 1,5 ccm 3%iger Kaliumdichromatlösung hinzugesetzt.

xxx = 90—100% ausgefallen; xx = 60—90%; x = 50%; x? = 10—50%; ? = 10%; — = keine Fällung.

Natriumacetat-Konzentration %	I	II	III	IV	V	VI ⁴⁾
1	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
3	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
5	xxx	xxx	xxx	xxx	xx	xx
10	xxx	xxx	xx	xx	xx	xx
20	xx	xx	xx	x	x	x
25	xx	xx	xx	x	x?	x?
50	x	x	?	?	—	—

Auf eine genaue quantitative Bestimmung des Bleichromat-Niederschlags für jeden einzelnen Fall konnte verzichtet werden, da der ab-sedimentierte Niederschlag in den verwendeten Zentrifugengläschen sehr gut mengenmäßig geschätzt werden konnte. Es wurde daher immer nur ein kleiner Teil von jeder Serie jodometrisch genau bestimmt.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 56, 14 (1934). — ²⁾ Bull. soc. chim. Belg. 42, 331 (1933); vergl. diese Ztschrft. 100, 126 (1935). — ³⁾ Soc. Chem. Ind. Victoria (Proc.) 32, 686 (1932); vergl. diese Ztschrft 98, 137 (1934). —

⁴⁾ I—VI Parallelversuche.

Besondere Aufmerksamkeit wurde zunächst der Natriumacetat-konzentration gewidmet. Wie die Tab. I (S. 5) zeigt, ist bei einer Konzentration von 20% Natriumacetat und darüber die Fällung sehr unvollkommen. Während bei Natriumacetatkonzentrationen bis zu 5% das Blei zu 90—100% wiedergefunden wird, findet man bei Konzentrationen von 5—20% Natriumacetat nur 90—60 % der angewendeten Bleimenge wieder. Bei Lösungen, die 25% Natriumacetat enthalten, werden nur rund 50% des Bleis wiedergefunden; bei noch stärkeren Lösungen wird die Fällung immer unvollständiger und bleibt bei 50%igen Lösungen meist ganz aus.

Es ist daher ratsam, die in dem Rückstand von der salpetersauren Lösung des Schwefelwasserstoffniederschlags verbleibende Salpetersäure mit nur wenigen *ccm* einer schwachen Natriumacetatlösung (3—5%ig) abzustumpfen, und zwar unter Zuhilfenahme von Kongorotpapier. Man gibt tropfenweise so lange Natriumacetatlösung hinzu, bis das Kongorotpapier nicht mehr blau oder blaurot gefärbt wird.

In der forensischen Analyse wird die Natriumacetatlösung auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand mit Essigsäure aufgenommen. Auch die Konzentration dieser Essigsäure ist für die spätere Chromatfällung von Einfluß, wie aus der Tab. II hervorgeht. Bei Verwendung der gewöhnlichen 30%igen Essigsäure ist die Empfindlichkeit der Chromatreaktion stark herabgesetzt. Bei einem Bleigehalt von 0,1 *mg* Pb in

Tabelle II.

Einfluß der Essigsäure-Konzentration auf die Bleichromat-Fällung.

0,1 *mg* Pb in 15 *ccm* Essigsäure mit 5% Natriumacetat zu 1,5 *ccm* 3%iger Kaliumdichromatlösung.

xxx = 90—100% wiedergefunden; xx = 60—90%; x = 50%; x? = 10—50%; ? = 10%; — = keine Fällung.

Essig- säure- Konzentration %	I	II	III	IV	V	VI ¹⁾
1	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
3	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
5	xxx	xxx	xxx	xx	xx	xx
10	xxx	xx	xx	xx	xx	x
20	xx	x	x	x?	?	?
30	x	x	x	?	—	—
50	x?	?	?	?	—	—

¹⁾ I—VI Parallelversuche.

15 *ccm* Lösung findet man meist weniger als 50% wieder. Vollständig ist die Fällung nur bei Essigsäurekonzentrationen bis zu 5%. Bei Verwendung von 10%iger Essigsäure findet man nur 60–90% der angewendeten Bleimenge wieder.

Bei den hier in Betracht kommenden Bleimengen darf die Essigsäurekonzentration also nicht mehr als 5% betragen.

Mit dieser 5%igen Essigsäure wird der Rückstand von der eingedampften Natriumacetatlösung, der das Blei enthält, kurze Zeit gekocht; dann wird durch ein möglichst kleines Filter in ein Zentrifugenglas, in dem sich die Kaliumdichromatlösung befindet, filtriert.

Die Konzentration der Kaliumdichromatlösung darf, wie Tab. III zeigt, nicht unter 3% liegen. Bei Verwendung von 1 und 2%igen Lösungen findet man nur 50–90% Blei wieder, während bei 3%iger Kaliumdichromatlösung eine fast quantitative Ausfällung stattfindet.

Tabelle III.

Einfluß der Kaliumdichromat-Konzentration auf die Bleichromat-Fällung.
0,1 *mg* Pb in 3%iger Essigsäure, die 5% Natriumacetat enthält, zugesetzt zu 1,5 *ccm* Kaliumdichromatlösung.

Kalium- dichromat- Lösung %	I	II	III	IV	V	VI ¹⁾
10	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
5	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
3	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xx
2	xxx	xxx	xx	xx	xx	xx
1	xx	xx	x	x	x	x?

Um eine vollständige Bleichromatfällung zu erzielen, muß die Bleilösung stets zur Kaliumdichromatlösung zugesetzt werden, nicht umgekehrt. Die Chromatlösung muß man nach dem Mischen wenigstens 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen und des öfteren kräftig umrühren. Durch Erwärmen wird, wie die Versuche lehrten, die Ausfällung nicht vollständiger.

Unter Einhaltung der folgenden Bedingungen:

Natriumacetatkonzentration nicht über 5%,

Essigsäurekonzentration nicht über 5%,

Kaliumdichromatkonzentration nicht unter 3%

konnten Bleimengen bis zu 0,02 *mg* Pb in 15 *ccm* Lösung quantitativ wiedergefunden werden.

¹⁾ I–VI Parallelversuche.

Volumetrische Bestimmung von Mangan bei Anwendung der induzierten Oxydation von MnII-salz zu MnIII-metaphosphorsäure.

Von

Rudolf Lang.

[Eingegangen am 23. April 1935.]

Die volumetrische Bestimmung des Mangans als MnIII-salz gelingt leicht, wenn man, wie vor einigen Jahren gezeigt wurde¹⁾, MnII-salz in flußsaurer Lösung bei Anwesenheit von Orthophosphorsäure der induzierten Oxydation durch Chromsäure plus arsenige Säure unterwirft und hernach den entstandenen MnIII-flußsäure-Komplex mit Ferrolösung unter Anwendung von Diphenylamin als Indikator titriert. Das Verfahren ist in Gegenwart von Aluminium-, Calcium- oder Magnesium-Ion nicht anwendbar, denn an den ausfallenden Fluoriden dieser Metall-Ionen wird etwas MnII-salz adsorbiert und dadurch der Oxydation entzogen.

Im folgenden wird gezeigt, daß die erwähnten Metall-Ionen nicht stören, wenn man bei der soeben skizzierten Methode die Flußsäure durch Metaphosphorsäure und die Orthophosphorsäure durch Schwefel- oder Salpetersäure ersetzt. Bei der induzierten Oxydation bildet sich alsdann ein MnIII-metaphosphorsäure-Komplex, der selbst gegen starke Schwefelsäure beständig ist. Auch wenn man die H_2SO_4 - oder HNO_3 -Konzentration noch so sehr erhöht, wird das Mangansalz nicht über die dreiwertige Stufe hinaus oxydiert. Es darf aber eine gewisse Mindestkonzentration dieser Säuren nicht unterschritten werden, um eine quantitative Oxydation zu erzielen. Immerhin sind hinsichtlich der einzuhaltenden Säurekonzentration bei dem „Metaphosphorsäure-Verfahren“ die weitesten Versuchsbedingungen gegeben. Die neue Methode hat gegenüber der ursprünglichen ferner den Vorteil der rascheren Durchführbarkeit bei größter Schärfe des Titrationsendpunktes, die das Arbeiten auch bei künstlicher Beleuchtung gestattet. Andererseits hat das neue Verfahren gewisse Nachteile. So stören größere Chloridmengen.

Arbeitsvorschrift.

Erforderliche Lösungen.

1. Bichromatlösung, 15 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Liter enthaltend;
2. Arsenitlösung, 15 g As_2O_3 und 10 g Na_2CO_3 im Liter enthaltend;
3. 0,1 n-Ferrosulfatlösung, die im Liter 28 g krystallisiertes Ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) und 10 ccm Schwefelsäure enthält. Die Lösung ist auf $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder auf KMnO_4 -Lösung zu stellen.

¹⁾ R. Lang und Fr. Kurtz, Ztschrft. f. anorg. Chem. **181**, 111 (1929); vergl. diese Ztschrft. **81**, 227 (1930).

4. Diphenylaminlösung, 1 g $(C_6H_5)_2NH$ in 100 ccm sirupöser Phosphorsäure enthaltend.

Durchführung der Bestimmung.

Die chloridfreie Mangansalzlösung, die 5–40 ccm konz. Schwefelsäure oder 10–50 ccm stickoxydfreier Salpetersäure (D 1,42) enthalten kann, verdünnt man auf 180 ccm, kühlt auf Zimmertemperatur ab und versetzt mit einer hinreichenden Menge Metaphosphorsäure, die man zuvor in 20–25 ccm Wasser gelöst hat. Nach Zugabe von 3 Tropfen (=0,1 ccm) Diphenylaminlösung gießt man unter Umschwenken Bichromat- und sodann Arsenitlösung im Überschuß zu. Man spült kurz nach und titriert nach $\frac{1}{2}$ Minute mit 0,1 n-Ferrosulfatlösung. Die Farbe der MnIII-salzlösung ändert sich von Tiefrot über Violett nach Blau und schlägt schließlich nach Grasgrün um. Der rein blaue Farbton wird etwa 2–3 ccm vor dem Endpunkt erreicht.

Die Indikatorkorrektur von – 0,015 ccm 0,1 n- $FeSO_4$ -Lösung kann vernachlässigt werden. Fügt man das Diphenylamin jedoch erst unmittelbar vor der Titration zu, dann muß die Indikatorkorrektur mit + 0,07 ccm 0,1 n- $FeSO_4$ -Lösung in Rechnung gestellt werden.

Die anzuwendenden Mengen Metaphosphorsäure, Bichromat- und Arsenitlösung sind folgende:

Für Mengen

bis 0,08 g Mn	genügen 5 g HPO_3 ,	35 ccm $K_2Cr_2O_7$ -	und 40 ccm As_2O_3 -Lösung,
„ 0,2 g „	„ 8 g „	60 „ „	„ 65 „ „
„ 0,25 g „	„ 10 g „	75 „ „	„ 80 „ „

Ermittlung der Indikatorkorrektur.

Das Verfahren zur Ermittlung der Indikatorkorrektur ist das gleiche, wie das bei der analogen Bestimmung des Cers schon ausführlich beschriebene¹⁾. Auch die Werte für die Indikatorkorrektur sind bei beiden Verfahren die gleichen.

Zur Ergänzung sei auf folgendes hingewiesen. Die Indikatorkorrektur ist unabhängig von dem Farbton, den das oxydierte Diphenylamin annimmt. Zwecks Ermittlung der negativen Korrektur verfährt man, wie schon mitgeteilt, so, daß man 3 Tropfen der Diphenylaminlösung in Gegenwart von Schwefelsäure und Metaphosphorsäure bei einem Volumen von 200 ccm mittels $K_2Cr_2O_7 + As_2O_3$ zu Diphenylaminblau oxydiert und dieses hernach mit 0,01 n-Ferrosulfatlösung bis zum Farbenumschlag nach Grasgrün titriert. Es hat sich nun gezeigt, daß die Nuance des Indikatorblaus davon abhängig ist, ob und wieviel Metaphosphorsäure schon vor der Oxydation angewendet wurde. Oxydiert man den Indikator zunächst in schwefelsaurer Lösung bei Abwesenheit von Metaphosphorsäure und fügt man diese erst nach der arsenigen Säure zu,

¹⁾ R. Lang, diese Ztschrft. 97, 395 (1934).

dann ist die Indikatorfarbe tiefviolett. Sie verblaßt erst nach langer Zeit. Gibt man die Metaphosphorsäure aber schon vor dem Bichromat hinzu, dann erhält man bei der Oxydation eine mehr blaue Farbnuance, die mit steigender HPO_3 -Menge zu einer blaugrauen wird. Man könnte nun meinen, daß die Ursache der verschiedenen Farbnuancen eine verschieden weit gehende Oxydation des Indikators sei, die eine verschieden große Korrektur nötig macht. Die folgenden Versuche zeigen, daß die Indikatorkorrektur von der Farbnuance unabhängig ist.

Im ersten Versuch gab man 3 g in Wasser gelöster Metaphosphorsäure erst nach der Arsenitlösung, im zweiten Versuch 10 g gelöster Metaphosphorsäure schon vor der Bichromatlösung zu. Nach beendeter Oxydation leitete man einen lebhaften Kohlensäurestrom ein und titrierte potentiometrisch mit 0,01 n-Ferrosulfatlösung. Vergleichselektrode war eine an KCl gesättigte Kalomelektrode.

Versuch I.

Angewendet: 1 ccm $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Lösung¹⁾, 200 ccm 2 n-Schwefelsäure, 5 ccm 0,3 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, 10 ccm 0,3 n- As_2O_3 -Lösung, 3 g HPO_3 .

Verbrauch ccm 0,01 n- FeSO_4 - Lösung	Millivolt	Farbton
0	588	tiefviolett
0,04	581	violett
0,08	574	blau
0,12	564	grau
0,16	546	grün
0,20	535	grün

Versuch II.

Angewendet: 1 ccm $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ -Lösung¹⁾, 200 ccm 2 n-Schwefelsäure, 10 g HPO_3 , 5 ccm 0,3 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung, 10 ccm 0,3 n- As_2O_3 -Lösung.

Verbrauch ccm 0,01 n- FeSO_4 - Lösung	Millivolt	Farbton
0	583	blaugrau
0,04	569	blaugrau
0,08	553	blaugrau
0,12	533	grau
0,16	508	grün
0,20	489	grün
0,24	476	grün

Diese Versuche zeigen somit, daß das Maximum der Potentialänderung und der Farbumschlag nach Grün zwischen den gleichen Verbräuchen von Maßlösung liegen, obschon die Farbnuancen der Ausgangslösungen verschieden waren. Mit zunehmender HPO_3 -Konzentration werden übrigens die Potentialänderungen und damit der Potentialsprung größer, während das Umschlagspotential gesenkt wird. Wiederholungen dieser Versuche hatten das gleiche Ergebnis.

Die verschiedenen Nuancen des Diphenylaminblaus werden offenbar durch die Art und Konzentration gewisser vorhandener Kationen²⁾ und Anionen beeinflusst, ohne daß der Grad der Autoxydation eine Änderung erfahren muß. Wie bekannt, wird schon durch geringe Mengen Wolframsäure der Farbton des Diphenylaminblaus so stark abgeschwächt, daß

¹⁾ 0,1 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ in 100 ccm enthaltend. — ²⁾ Z. B. Hg^{++} .

dieser Indikator nicht ohne weiteres in Gegenwart von Wolframat gebraucht werden kann. Dieser Wirkung gegenüber ist die von Metaphosphorsäure nur unbedeutend. Der Titrationsendpunkt läßt selbst bei Anwendung sehr großer HPO_3 -Mengen nichts an Schärfe zu wünschen übrig, so daß auch Titrationen mit 0,01 n- FeSO_4 -Lösung durchführbar sind. Die Schärfe des Endpunktes beruht darauf, daß sich in stark saurer, Metaphosphorsäure enthaltender Lösung sowohl das Gleichgewicht zwischen den Indikatorstufen und MnIII -salz als auch das zwischen den Indikatorstufen und FeII -salz praktisch augenblicklich einstellt.

Beleganalysen.

Zur Analyse gelangte eine etwas schwächere als 0,2 n- KMnO_4 -Lösung, die 14 Tage bei Lichtabschluß aufbewahrt und sodann zwecks Beseitigung von Mangandioxydhydrat durch eine Glasfrittennutsche filtriert worden war. Den Oxydationswert dieser Lösung ermittelte man durch Titration mit 0,1 n- FeSO_4 -Lösung. Man verfuhr hierbei so, daß man zunächst in das leere Titrationsgefäß aus der Bürette um ein geringes weniger FeSO_4 -Lösung einfließen ließ als zur Reduktion der sodann zupipettierten KMnO_4 -Lösung erforderlich war. Schließlich titrierte man scharf bis zum Verschwinden der Rosafärbung aus. 20 ccm der KMnO_4 -Lösung verbrauchten so bei einigen Versuchen genau 37,40 ccm 0,1 n- FeSO_4 -Lösung.

Der gleiche Verbrauch von Ferrosulfat war zu erwarten, wenn man 100 ccm der KMnO_4 -Lösung zunächst zu MnII -salz reduzierte und sodann der Analyse nach dem Metaphosphorsäure-Verfahren unterwarf. Versuche, die nach diesem Prinzip ausgeführt wurden, enthält die Tabelle I (S. 12). Man reduzierte zunächst die abpipettierten, mit Schwefelsäure angesäuerten KMnO_4 -Proben mit nicht ganz hinreichenden Mengen von Oxalsäurelösung. Nach 10 Minuten reduzierte man das Reaktionsgemisch vollständig mit einigen Tropfen 0,1 n- FeSO_4 -Lösung und verfuhr sodann nach der gegebenen Analysenvorschrift. Die Indikator-korrektur von $-0,015$ ccm wurde bei allen Versuchen vernachlässigt.

Zu den einzelnen Versuchen wäre zu bemerken:

Die Versuche 1 bis 4 dienen der Ermittlung der nötigen Menge Metaphosphorsäure. Aus den Versuchen 5 bis 8 geht hervor, daß der zur vollständigen Oxydation erforderliche Überschuß der Bichromatlösung wenigstens etwa 15 ccm betragen muß. Der Einfluß verschiedener Schwefelsäurekonzentrationen ist durch die Versuche 9 bis 12 festgelegt. 3 ccm konz. Schwefelsäure sind zur vollständigen Oxydation nicht ausreichend. In dem Bereich von 5 — 40 ccm konz. Schwefelsäure auf 200 ccm Volumen bleiben die Werte konstant. Aus den Versuchen 13 bis 20 ist die genaue Proportionalität der Werte für verschiedene

Manganmengen zu entnehmen. Versuch 19 tut dar, daß 20 g Ammoniumsulfat ohne Einfluß sind.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Angewendet KMnO_4 -Lösung	Schwefelsäure (D 1.84)	Zugesetzt wurden				Verbraucht 0,1 n- FeSO_4 -Lösung	Berechnet 0,1 n- FeSO_4 -Lösung
			HPO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,3 n- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung	0,3 n- As_2O_3 -Lösung		
	ccm	ccm	g	g	ccm	ccm	ccm	ccm
1	100	10	4	—	60	65	37,00	37,40
2	100	10	6	—	60	65	37,33	37,40
3	100	10	8	—	60	65	37,40	37,40
4	100	10	12	—	60	65	37,40	37,40
5	100	10	8	—	45	50	37,28	37,40
6	100	10	8	—	50	55	37,32	37,40
7	100	10	8	—	55	60	37,40	37,40
8	100	10	8	—	70	75	37,40	37,40
9	100	3	8	—	60	65	37,40	37,40
10	100	5	8	—	60	65	37,40	37,40
11	100	20	8	—	60	65	37,40	37,40
12	100	40	8	—	60	65	37,40	37,40
13	5	10	8	—	60	65	1,88	1,87
14	10	10	8	—	60	65	3,75	3,74
15	20	10	8	—	60	65	7,50	7,48
16	30	10	5	—	60	65	11,22	11,22
17	40	10	5	—	35	40	14,95	14,96
18	50	10	8	—	60	65	18,70	18,70
19	75	10	8	20	60	65	28,06	28,05
20	100+25	10	10	—	75	80	46,70	46,75

Verschiedene andere Versuchsbedingungen wurden in den Analysen der Tabelle II (S. 13) erprobt. Analysensubstanz war eine angenähert 0,1 n- MnSO_4 -Lösung. Versuch 21 diente als Berechnungsgrundlage der folgenden Versuche. Die induzierte Oxydation wurde immer mit 60 ccm Bichromat- und 65 ccm Arsenitlösung bei einem Volumen von 200 ccm vorgenommen.

Die Versuche 22 bis 25 zeigen Analysenergebnisse bei Anwendung von Salpetersäure anstatt Schwefelsäure. Die Salpetersäure kochte man vor Gebrauch unter Zusatz von etwas Harnstoff. Unterläßt man diese Vorsicht, dann erhält man Unterwerte, da selbst ganz geringe Mengen von niederen Stickoxyden nicht augenblicklich oxydiert werden und nach Verbrauch des Bichromats auf das MnIII-salz reduzierend weiterwirken.

Die Versuche 26 bis 34 zeigen den Einfluß verschiedener Komplexbildner auf den Umfang der Oxydation bei An- und Abwesenheit von Schwefelsäure. Bei den Versuchen ohne Schwefelsäure wartete man

zwischen Arsenitzusatz und Titrationsbeginn 5 Minuten, um die Chromsäure sicher reduziert zu haben. Der FeSO_4 -Verbrauch ist bei Versuch 26, der in rein metaphosphorsaure Lösung ausgeführt wurde, um rund 10% zu niedrig. Auch bei der analogen Bestimmung des Cers ergeben sich große Unterwerte, wenn starke Säuren fehlen¹⁾. Bei Ersatz der Metaphosphorsäure durch Orthophosphorsäure ergibt die Analyse um rund 10% zu hohe Werte wie in Versuch 28 und 29. Der MnIII -orthophosphorsäure-Komplex ist offenbar so weit dissoziiert ($2 \text{Mn}^{+++} \rightleftharpoons \text{Mn}^{++++} + \text{Mn}^{++}$), daß bei der Oxydation meßbare Mengen von MnIV -salz gebildet werden können. Ist neben H_3PO_4 und H_2SO_4 auch HPO_3 anwesend, dann erfolgt keine Höheroxydation des dreiwertigen Mangans (Versuch 30). Wenn jedoch nur H_3PO_4 und HPO_3 vorhanden sind, während H_2SO_4 fehlt, so bleibt die Oxydation unvollständig (Versuch 27). Auch bei Anwesenheit nur von HF und HPO_3 wird eine vollständige Oxydation nicht erzielt (Versuch 31), erst bei Hinzutreten von H_2SO_4 (Versuch 32 und 33) erreicht man die Stufe MnIII wieder quantitativ. In Lösungen, die HF und H_2SO_4 , aber keine HPO_3 enthalten, ergibt die Manganbestimmung Überwerte (in Versuch 34 etwa 1% zuviel).

Tabelle II.

Versuch Nr.	Angewendet MnSO_4 -Lösung	Zugesetzt wurden						Verbraucht 0,1 n- FeSO_4 -Lösung	Berechnet 0,1 n- FeSO_4 -Lösung
		Schwefelsäure (D 1,84)	Salpetersäure (D 1,4)	Phosphorsäure (D 1,7)	Fluorwasserstoffsäure (40%ig)	HPO_3	NaCl		
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	g	g	ccm	ccm
21	30	10	—	—	—	8	—	30,15	—
22	30	—	10	—	—	8	—	30,15	30,15
23	30	—	20	—	—	8	—	30,15	30,15
24	10	—	15	—	—	5	—	10,07	10,05
25	30	—	50	—	—	8	—	30,16	30,15
26	30	—	—	—	—	8	—	27,20	30,15
27	30	—	—	7	—	8	—	29,80	30,15
28	30	—	—	10	—	—	—	33,10	30,15
29	30	5	—	10	—	—	—	33,05	30,15
30	30	5	—	10	—	8	—	30,15	30,15
31	30	—	—	—	10	8	—	30,05	30,15
32	30	5	—	—	10	8	—	30,15	30,15
33	30	10	—	—	10	8	—	30,15	30,15
34	30	10	—	—	10	—	—	30,45	30,15
35	30	10	—	—	—	8	0,5	30,15	30,15
36	30	10	—	—	—	8	1	30,12	30,15
37	30	10	—	—	—	8	5	29,95	30,15
38	30	10	—	—	—	8	10	29,80	30,15

¹⁾ R. Lang, a. a. O.

Zwecks kurzer Orientierung über den Einfluß von Chlor-Ion wurden die Versuche 35 bis 38 angesetzt. 0,5 g NaCl haben noch keinen merklichen Einfluß. Dieser wächst bei NaCl-Mengen von 1–10 g etwa proportional deren Konzentration. Sehr wahrscheinlich ist er auch abhängig von der Konzentration des Mn-Salzes und der Schwefelsäure.

Zusammengefaßt zeigen die Tabellen I und II, daß das Metaphosphorsäure-Verfahren entweder richtige Werte liefert oder Unterwerte ergibt, niemals aber zu Überwerten führt. Unterwerte ergeben sich dann, wenn keine oder zu wenig Schwefel- oder Salpetersäure angewendet worden ist, wenn niedere Stickoxyde oder größere Mengen Chlor-Ion anwesend sind. Bei Vermeidung dieser Bedingungen führt die Analyse zu richtigen Ergebnissen, vorausgesetzt, daß hinreichende Mengen HPO_3 und Oxydationsmittel verwendet worden sind.

Es wäre noch darauf hinzuweisen, daß bei einzelnen weiteren Analysen von 30 ccm der MnSO_4 -Lösung unter Beigabe von 8 g HPO_3 und 10 ccm konz. Schwefelsäure die Titration erst 5 Minuten nach dem Zusatz der arsenigen Säure erfolgte. Man erhielt auch hier richtige Ergebnisse. Die überschüssig anzuwendende arsenige Säure wirkt also keinesfalls in der Zeit, die eine Analyse in Anspruch nimmt, reduzierend auf den MnIII-metaphosphorsäure-Komplex.

Einfluß fremder Metalle.

a) Metalle außer Eisen.

Die in Tabelle II (S. 13) angegebenen Analysen wurden unter Beigabe von je 0,2 g der Metalle Mg, Ca, Al, Ni, Co, Pb, Cu als Nitraten, von 0,2 g Ti als Kaliumtitanfluorid und von 0,2 g W als Natriumwolframat zu der MnSO_4 -Lösung ausgeführt.

Bei den Versuchen mit Wolfram kamen 6 Tropfen einer 1%igen Lösung von Diphenylamin-p-sulfosäure als Indikator zur Anwendung. Dieser Indikator ist nach L. A. Sarver und I. M. Kolthoff¹⁾ in Gegenwart von Wolfram ohne weiteres anwendbar. Bei dem vorliegenden Verfahren wird aber die Färbung des oxydierten Indikators durch die tiefgrüne Chromifarbe verdeckt, wenn man zur Oxydation viel Bichromat anwenden muß. Die Bestimmung von 10 ccm 0,1 n- MnSO_4 -Lösung ist in Gegenwart von Wolfram noch gut durchführbar, da zur Oxydation 30 ccm Bichromatlösung ausreichen (Versuch 47). Bei Versuch 48 oxydierte man mit 60 ccm Bichromatlösung. Hier war ein Farbumschlag nicht mehr zu erkennen. Die Bestimmungen in Gegenwart der übrigen Metalle, wobei Diphenylamin als Indikator diente, verliefen ohne Störung.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2902, 2906 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 366 (1933).

Tabelle III.

Versuch Nr.	Angewendet	Anwesend		Ver-	Be-
	MnSO ₄ -Lösung	Fremd- metall	Säure	braucht	rechnet
	ccm	g		0,1 n-FeSO ₄ -Lösung ccm	ccm
39	30	0,2 Mg	H ₂ SO ₄ , 8 g HPO ₃	30,15	30,15
40	30	0,2 Ca	„ „	30,15	30,15
41	30	0,2 Al	„ „	30,15	30,15
42	30	0,2 Ni	„ „	30,15	30,15
43	30	0,2 Co	„ „	30,15	30,15
44	30	0,2 Ti	„ „	30,15	30,15
45	30	0,2 Pb	HNO ₃ „	30,15	30,15
46	30	0,2 Cu	H ₂ SO ₄ „	30,15	30,15
47	10	0,2 W	„ „	10,06	10,05
48	30	0,2 W	„ „	Endpunkt undeutlich	

b) Eisen.

Bei Anwendung des Metaphosphorsäure-Verfahrens zur Manganbestimmung in Eisenlegierungen und Erzen ist zu beachten, daß Ferri-eisen seinerseits Metaphosphorsäure komplex bindet und daß infolgedessen die anzuwendende Menge HPO₃ entsprechend vermehrt werden muß, um zur quantitativen Bildung von MnIII-salz ausreichend zu sein. Auf 1 Gewichtsteil Fe kommen rund 10 Gewichtsteile HPO₃, die von Fe⁺⁺⁺-Ion festgehalten werden. Um diese Menge hat man an Metaphosphorsäure mehr aufzuwenden, damit bei der Manganbestimmung richtige Ergebnisse erzielt werden. Bei dieser Sachlage ist es am zweckmäßigsten, die Einwage nicht zu groß zu wählen, um HPO₃ nicht verschwenden zu müssen. Mehr als 1 g Fe wird man nicht zur Analyse bringen und zwecks Erreichung größerer Genauigkeit lieber mit verdünnterer z. B. 0,02 n-FeSO₄-Lösung titrieren.

Zu beachten hat man auch, daß größere Ferrimengen (schon 1 g) mit HPO₃ einen Niederschlag von Ferrimetaphosphat geben, der nur durch einen unverhältnismäßig großen Überschuß von HPO₃ (weit mehr als die 10fache Menge) rasch wieder in Lösung geht. Fügt man jedoch zum Ferrisalz zunächst etwas H₃PO₄, dann entsteht auf den Zusatz von HPO₃ kein Niederschlag. Die Orthophosphorsäure ersetzt aber keineswegs die Metaphosphorsäure, was deren komplexbildende Eigenschaften anbelangt. 0,6 g Ferri-eisen geben unter den Bedingungen der Analyse keinen Niederschlag mehr mit HPO₃, auch wenn H₃PO₄ abwesend ist. Bei Einwägen bis 0,6 g kommt man daher mit HPO₃ allein aus.

Nach dem Mitgeteilten wird es nicht schwer fallen, das Metaphosphorsäure-Verfahren zur Mn-Bestimmung in speziellen Eisenlegierungen heranzuziehen. Es ist ebenso wie das Flußsäure-Verfahren die gegebene

Methode, um Mn in manganreichen, dann in Cr- und Co-haltigen Legierungen zu bestimmen. Zweckmäßig bei der Analyse von Eisensorten einzuhaltende Einwagen und Reagensmengen sind:

1. für Mn-Gehalte bis 5%:

Einwage nicht über 0,6 g, 10 g HPO_3 , 30 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und 35 ccm As_2O_3 -Lösung, Titration mit 0,02 n- FeSO_4 -Lösung;

2. für Mn-Gehalte über 5%:

Einwage nicht über 0,4 g, 12 g HPO_3 , 60 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und 65 ccm As_2O_3 -Lösung, Titration mit 0,02 n bis 0,1 n- FeSO_4 -Lösung;

3. für Ferromangane:

Einwage nicht über 0,3 g, 12 g HPO_3 , 70 ccm $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - und 75 ccm As_2O_3 -Lösung, Titration mit 0,1 n- FeSO_4 -Lösung.

A. Cotti¹⁾ empfiehlt die betriebsmäßige Bestimmung des Mangans nach dem Flußsäure-Verfahren im Anschluß an die Siliciumbestimmung im Gußeisen. Bei dieser Methode muß die stark schwefelsaure Lösung der Legierung vor der Mn-Bestimmung neutralisiert werden. Die Neutralisation ist jetzt durch Anwendung des Metaphosphorsäure-Verfahrens zu umgehen.

Brünn, Institut für analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Niederschlagscolorimetrie.

Einfluß von NH_4Cl auf die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ und von $(\text{Co.Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$.

Von

Dr. B. V. J. Cuvelier.

Chef des travaux an dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität Gent.

Unter Mitwirkung von O. Verhelle und F. Bosch.

[Eingegangen am 8. April 1935.]

Nachdem wir die Bedingungen zur Kobaltbestimmung durch Niederschlagscolorimetrie bei reinen Lösungen ermittelt hatten²⁾, haben wir versucht dieselbe Methode anzuwenden, um die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ in Gegenwart von Chloriden zu bestimmen.

Prinzip.

Wenn wir in einer Lösung von $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ in reinem Wasser, die keine anderen Salze enthält, einerseits SCN' mit Hilfe eines Ferri-

¹⁾ Chem. Ztg. 57, 934 (1933). — ²⁾ Diese Ztschrft. 99, 15 (1934).

salzes colorimetrisch bestimmen und andererseits Co durch Niederschlagscolorimetrie, so erhalten wir völlige Übereinstimmung zwischen den beiden Resultaten.

Bei Anwendung derselben Arbeitsweise auf Lösungen von $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$, die veränderliche Mengen des einen oder anderen Chlorids enthalten, ist keine Übereinstimmung zwischen den beiden erwähnten Werten mehr zu erhalten. Die Resultate der Co-Bestimmung durch Niederschlagscolorimetrie sind stets höher als diejenigen durch die gewöhnliche Colorimetrie des SCN' -Ions.

Um den Einfluß der fremden Stoffe (NH_4Cl , KCl , NaCl und anderer Chloride) auf diese Abweichung kennen zu lernen, haben wir zunächst Versuche mit NH_4Cl angestellt¹⁾.

Vorproben.

1. Wenn man zu einer 1%igen Zn-Lösung eine Spur Co hinzufügt und dann mit einem Überschuß von $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Reagens (50%ige wäßrige Lösung) fällt, erhält man durch Mischkrystallbildung einen blauen Niederschlag, dem man gewöhnlich die Formel $(\text{Co} \cdot \text{Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$ zuschreibt, so wie das in der Mineralogie angenommen ist.

2. Fügt man zu derselben Co-Zn-Mischung ein wenig NH_4Cl -Lösung hinzu und fällt man dann mit derselben Menge des $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Reagenses wie bei der 1. Probe, so wird die Farbe des erhaltenen Niederschlags um vieles intensiver. Hieraus folgt, wie ich schon früher angegeben habe²⁾, daß das Verhältnis Zn:Co, im Vergleich zu der ersten Probe, im Niederschlag verkleinert ist. Dieses läßt sich nur dadurch erklären, daß eine bestimmte Menge Zn in der Lösung zurückgehalten wird.

3. Fügt man alsdann zu der abzentrifugierten und hellen Lösung einen neuen Überschuß von Zn hinzu, so bekommt man einen neuen Niederschlag mit der noch vorhandenen Menge des $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Reagenses, der aber diesmal fast (und praktisch wirklich) weiß ist. Hieraus darf man schließen, daß, bei der zweiten Probe, alles noch vorhandene Kobalt praktisch quantitativ gefällt wurde.

Diese Vorproben führen zu dem Schluß, daß das anwesende Chlorid die Ursache dafür ist, daß das Zink teilweise in Lösung gehalten wird. Spuren Kobaltsalz werden dagegen völlig niedergeschlagen, worauf ich auch schon in meiner vorigen Mitteilung aufmerksam gemacht habe. Auf Grund dieser Tatsachen ist es nun möglich, die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ in verschiedenen Chloridlösungen mit Hilfe der Fällungscolorimetrie von $(\text{Co} \cdot \text{Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$ zu bestimmen.

¹⁾ Vergleichende Proben mit anderen Chloriden sind in der Ausführung begriffen. — ²⁾ Diese Ztschrft. 99, 15 (1934).

Löslichkeit von ZnHg(SCN)_4 in NH_4Cl .

Prinzip.

Bei der Kobaltbestimmung durch Fällungscolorimetrie wird die Kobaltmenge aus der Intensität der Niederschlagsfarbe abgeleitet. Diese Intensität ist eine Funktion des Verhältnisses Zn:Co . Wenn man die Menge Zink konstant nimmt, ist die Intensität der Farbe nur noch Funktion der Kobaltmenge. Hält man aber die Menge des Kobalts konstant, so wird die Intensität der Farbe nur Funktion der Zinkmenge. Dies ermöglicht es uns, bei konstanten Mengen Kobalt, aus der Farbintensität, durch die wir das Verhältnis Zn:Co kennen, auch die Menge Zn, welche gefällt wird oder in Lösung gegangen ist, abzuleiten.

Arbeitsweise.

Wir stellten eine Reihe Reagensgläser auf mit Mischungen von reiner Co- mit reiner Zn-Lösung, worin die in Form einer geometrischen Reihe steigenden Verhältnisse bekannt sind. Zink mit Kobalt wurde durch einen Überschuß von $\text{Na}_2\text{Hg(SCN)}_4$ in genau abgemessener Menge nach den Angaben in der Tabelle I quantitativ gefällt.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet <i>ccm</i> Co-Lösung mit 0,005858 % Co	Verhältnis Co:Zn	Nr.	Angewendet <i>ccm</i> Co-Lösung mit 0,005858 % Co	Verhältnis Co:Zn
1	1,00	0,00585	13	2,00	0,0117
2	1,05	0,00614	14	2,30	0,0135
3	1,15	0,00674	15	2,65	0,0155
4	1,20	0,00703	16	3,00	0,0176
5	1,25	0,00731	17	3,50	0,0205
6	1,32	0,00773	18	4,00	0,0234
7	1,37	0,00802	19	4,60	0,0269
8	1,44	0,00844	20	5,25	0,0307
9	1,52	0,00856	21	6,00	0,0353
10	1,59	0,00932	22	6,99	0,0409
11	1,67	0,00978	23	8,00	0,0469
12	1,75	0,01025	24	16,00	0,0937

In jedes Reagensgläschen brachten wir 1 *ccm* $\text{Zn(NO}_3)_2$ -Lösung mit 1% Zn und 0,5 *ccm* von dem $\text{Na}_2\text{Hg(SCN)}_4$ -Reagens (50%ig in Wasser) und brachten alles auf ein Volumen von 10,5 *ccm*.

Einfluß von NH_4Cl .

Hierauf haben wir eine analoge Reihe Lösungen mit bekannten Mengen Zink und Kobalt hergestellt, bei der bekannte Mengen NH_4Cl hinzugefügt wurden, um so den Einfluß von NH_4Cl zu erkennen.

NH_4Cl enthaltende Lösungen geben stets Niederschläge von intensiverer Farbe als Lösungen derselben Zink- und Kobaltkonzentrationen ohne NH_4Cl .

Da die Farbenintensität hier Funktion des Verhältnisses $\text{Zn}:\text{Co}$ ist, kann man mit Hilfe der bekannten Reihe berechnen, wieviel Zink in der Lösung zurückgeblieben ist. Den gefundenen und berechneten Wert haben wir in der Tabelle II wiedergegeben.

Das Verhältnis zwischen der Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ und der anwesenden NH_4Cl -Konzentration haben wir in Abb. 3 graphisch wiedergegeben.

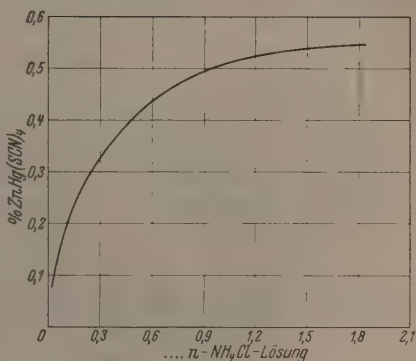


Abb. 3.

Tabelle II.

$\frac{\text{Zn}}{\text{Co}}$	$\text{NH}_4\text{Cl} \dots n$	Übereinstimmendes Reagensgläschen aus Tabelle I	Verhältnis $\text{Co}:\text{Zn}$ im Niederschlag	Zn im Niederschlag mg	Zn in der Lösung mg	$\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ in Lösung %
1	1,843	19—20	0,02753	4,228	5,772	0,546
2	1,428	18—19	0,02672	4,357	5,643	0,534
3	1,000	18—19	0,02498	4,660	5,340	0,505
4	0,714	17—18	0,02269	5,115	4,885	0,462
5	0,357	16—17	0,01856	6,266	3,734	0,353
6	0,178	15—16	0,01593	7,303	2,697	0,255
7	0,089	14—15	0,01426	8,167	1,833	0,173
8	0,044	13—14	0,01317	8,837	1,163	0,110
9	0,022	13—14	0,01267	9,190	0,809	0,0766

Für jedes Reagensgläschen nahmen wir stets 5 *ccm* NH_4Cl -Lösung, 1 *ccm* einer 1%igen $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 2,5 *ccm* einer 0.00150 *n*- $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösung sowie 0,5 *ccm* einer 50%igen Lösung von $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ in Wasser und brachten jedesmal das Volumen auf 10,5 *ccm*.

Schluß.

Die Anwesenheit von NH_4Cl beim Fällen von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ hat in allen Konzentrationen einen störenden Einfluß. Die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ in NH_4Cl enthaltenden Lösungen ist größer als diejenige von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ ohne NH_4Cl .

Die Erhöhung der Löslichkeit ist nicht direkt proportional der NH_4Cl -Menge; der Einfluß ist relativ am stärksten bei der kleinsten Konzentration von NH_4Cl und wird beinahe konstant bei $n\text{-NH}_4\text{Cl}$ - und stärker konzentrierten Lösungen.

Zusammenfassung.

Der Einfluß der Anwesenheit von NH_4Cl auf die Bildung von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ wurde mit Hilfe von colorimetrischen Bestimmungen des gefärbten $(\text{Co. Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Niederschlags untersucht. Aus den Bestimmungen ergab sich, daß bei der Reaktion auf Zink mit Hilfe des $\text{Na}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -Reagenses die Anwesenheit von NH_4Cl soviel als möglich zu vermeiden ist.

Die maßanalytische Bestimmung von Bornitrid.

Von

B. Ormont und A. Ssamoilow.

[Eingegangen am 13. April 1935.]

Bei der Analyse von Bornitrid enthaltenden Präparaten bestimmt man, wenn Nitride anderer Elemente nicht zugegen sind, gewöhnlich die Ammoniakmenge, die bei der Hydrolyse aus dem Präparat ausgetrieben werden kann.

Die auf dieses Prinzip begründete bekannte Methode von A. Stähler und J. J. Elbert¹⁾ soll so ausgeführt werden, daß man die Substanz unter Einleiten von Wasserstoff auf $400\text{--}450^\circ$ erhitzt. Unter diesen Bedingungen kann man keine Glas- oder Porzellengeräte benutzen, da diese bei so hohen Temperaturen gegenüber dem Alkalihydroxyd nicht widerstandsfähig sind.

Die genannten Autoren haben deshalb eine Eisenapparatur benutzt. Angaben darüber, ob sie den Wasserstoff getrocknet haben, enthält die Abhandlung nicht. Benutzt man feuchten Wasserstoff, so besteht die Gefahr, daß bei der hohen Temperatur das Eisen das Wasser zersetzt und sich Eisenoxyd bildet. Diese Reaktion kann aber die Ursache von Verunreinigungen sein. Auch ist unter diesen Umständen eine thermische Zersetzung des gebildeten Ammoniaks nicht ausgeschlossen.

Wir verfahren deshalb anfangs so, daß wir die Substanz in einem Eisenschiffchen in ein Eisenrohr brachten, einen durch Calciumchlorid getrockneten Wasserstoffstrom einleiteten und auf etwa 400° erhitzten.

Der mit Ammoniak beladene abgekühlte Wasserstoff wurde durch ein bekanntes Volumen $0,1\text{ n-Salzsäure}$ geleitet und deren Überschuß zurücktitriert. Nach den Angaben des Originals soll die Reaktion in

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 2060 (1913).

2 Stunden beendet sein. Unter den von uns eingehaltenen Bedingungen gelang es nicht, die Zersetzung des Bornitrids in der angegebenen Zeit zu Ende zu führen, da sie am Schluß sehr langsam vonstatten geht. So fanden wir z. B. bei der Analyse eines 97,5%igen Bornitridpräparates, daß nach 2 Stunden die Menge der neutralisierten Salzsäure nur 88,59% BN entsprach. Bei einem zweiten Versuch trockneten wir den Wasserstoff mit festem Natriumhydroxyd und verfolgten die Ammoniakbildung mit der Zeit des Erhitzens durch stufenweise Bestimmung. Die Ergebnisse zeigt die Kurve (Abb. 4), sowie hinsichtlich beider Versuchsreihen die Tab. I.

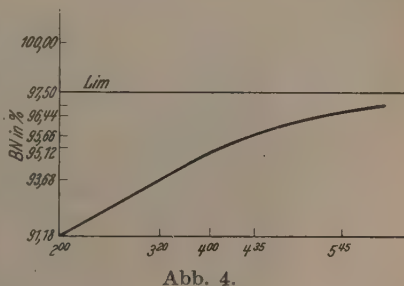


Abb. 4.

Tabelle I.

Menge der Substanz	Reaktionsdauer Stdn. u. Min.	t °C	Wasserstoffmenge l	% BN im Präparat	Bemerkungen
0,1600	2	400	13 d. h. 6,5 l/Std.	88,59	H ₂ wurde mit Pb(ONa) ₂ -Lösung gewaschen und mittels CaCl ₂ getrocknet.
0,1748	2	395	22 d. h. 3,8 l/Std.	91,18	H ₂ wurde mit Pb(ONa) ₂ -Lösung gewaschen und mittels NaOH-Stücken getrocknet. Siehe Abb. 5 (S. 22).
	+ 1 ²⁰	"		+ 2,50	
	+ 0 ⁴⁰	"		+ 1,44	
	+ 0 ³⁵	"		+ 0,54	
	+ 1 ¹⁰	"		+ 0,78	
	5 ⁴⁵		22	96,44	

Die Anwendung feuchten Wasserstoffs muß die Reaktion beschleunigen. Sie schien uns aber in Eisenrohren mit den oben angegebenen Unannehmlichkeiten behaftet zu sein, deshalb arbeiteten wir eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Methode aus, bei der unter dem Einfluß von feuchtem Wasserstoffgas die Reaktion bei viel niedrigerer Temperatur vor sich geht, so daß Porzellan- und Glasgeräte benutzt werden können.

Wir verfahren folgendermaßen: Man wägt 0,05–0,1 g Substanz in einen Porzellantiegel ein. Dieser muß in einem Wägegglas mit gut schließendem Deckel gewogen werden. Er soll so hoch sein, daß er nach Zugabe von Kaliumhydroxyd nur zu $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Man gibt zu der Einwage die 5 bis 6fache Menge Kaliumhydroxyd (dieses darf nicht zuviel Wasser enthalten, weil sonst bei der Erwärmung eine Aufblähung der

Masse stattfindet) und stellt den Tiegel in ein breites Probierrohr aus gewöhnlichem Glas. Die anderen Einzelheiten sind auf der Abb. 5 dargestellt. Indem man einen Wasserstoffstrom von 30–80 *ccm*/Min. durch das Probierrohr strömen läßt, erwärmt man dieses mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens auf 250° C.

Das Röhrchen, das den NH_3 -haltigen Wasserstoffstrom in die Salzsäurelösung hineinführt, muß so gebogen sein wie es auf der Abb. 5 dargestellt ist. Der Salzsäure setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu. (Man arbeitet natürlich mit einem Überschuß an Salzsäurelösung.) Um das Ende der Zersetzungsreaktion festzustellen, stellt man den Wasserstoffstrom ab und erhöht mit einem Gummigebläse den Druck im Kölbchen um einige Hg *mm*, so daß etwas Säurelösung in den gebogenen

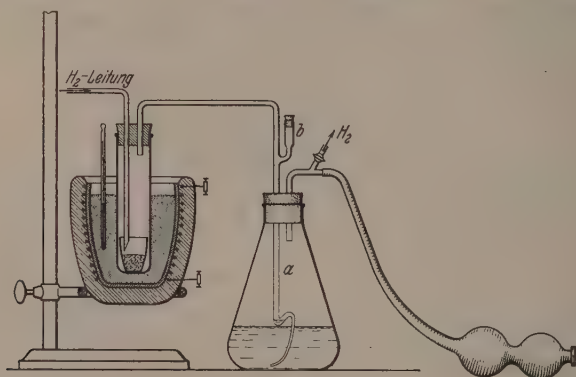


Abb. 5.

Teil des gaszuleitenden Röhrchens gelangt. Hebt man jetzt den Überdruck auf, so sinkt der Flüssigkeitsmeniskus im Röhrchen und in der Krümmung bleiben einige Tropfen der zum Teil schon neutralisierten phenolphthaleinhaltigen Lösung zurück. Läßt man jetzt den Wasserstoffstrom von neuem durch das Probierrohr durchfließen und enthält der Wasserstoff noch Spuren von NH_3 , so färbt sich das in der Krümmung des Röhrchens gebliebene Tröpfchen der Lösung nach 1–15 Minuten rot. Ist aber die Reaktion vollendet, so bleibt die Lösung im Röhrchen farblos.

Im letzteren Falle hebt man nach 15 Minuten den Wasserstoffstrom und die Erwärmung des Probierrohres auf, nimmt das Zuleitungsrohr „a“ aus der Lösung heraus, wäscht es mit destilliertem Wasser (was durch das Ansatzröhrchen „b“ erleichtert wird) und titriert die Lösung mit Natronlauge zurück.

Die Resultate sind aus der Tab. II (S. 23) zu ersehen.

Tabelle II.

Menge der Substanz	Reaktions- dauer Stdn. u. Min.	t °C	Wasserstoff- menge l	% BN im Präparat	Bemerkungen
0,0826	1 ²⁰	234—300	6 d. h. 4,5 l/Stde.	97,53	H ₂ wurde mit Pb(ONa) ₂ -Lösung gewaschen und mittels NaOH-Stücken getrocknet. Die Reaktion ist schon bei 200—250° C nach etwa 2—2 ³⁰ Stunden vollendet.
0,1318	2 ¹⁰	200—250	6 „ „ 2,9 „	97,52	
0,0743	2 ⁴⁵	200—250	6 „ „ 2,2 „	97,65	
0,2382	2 ¹⁰	200—300	7 „ „ 3,2 „	97,50	
0,2992	3 ³⁰	200—300	6,5 d. h. 1,9 „	97,49	
Mittel ..				97,54	

Unter den oben erwähnten Bedingungen erhält man also gut übereinstimmende Resultate.

Die Methode benutzt Glas und Porzellan und gibt die Möglichkeit, die Prüfung über die Reaktionsvollendung auszuführen, ohne dabei jedesmal die Salzsäure zu titrieren. Da die Zersetzungsreaktion unter den erwähnten Bedingungen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen stattfindet und die Anwesenheit von Eisen und dessen Oxyden dabei ausgeschlossen ist, besteht bei unserer Methode keine Möglichkeit der NH₃-Zersetzung in Gegenwart von Eisen und dessen Oxyden. Außerdem ermöglicht die Anwendung von Glas (statt Eisen) eine direkte Beobachtung des Tiegels mit BN und KOH während des Zersetzungsverlaufs.

Um den Einfluß des Wassergehaltes des Wasserstoffs auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu bestimmen, haben wir einige weitere Versuche angestellt. Hier seien folgende zwei Versuche¹⁾ angeführt. (Tab. III).

Tabelle III.

Menge der Substanz	Reaktions- dauer Stdn.	t °C	Wasserstoff- menge l	% BN im Präparat	Bemerkungen
0,1998	4	300	16 d. h. 4 l/Stde.	84,53	H ₂ wurde mit Pb(ONa) ₂ -gewaschen und mit NaOH-Stücken getrocknet.
0,2036	1 ¹⁵	300	5,5 d. h. 4,4 l/Stde.	84,39	H ₂ wurde nur mit Pb(ONa) ₂ gewaschen, durch Glaswolle durchgeleitet und im feuchten Zustand bei der Reaktion angewendet.

¹⁾ Mit einem Präparat, dessen Gehalt an BN nur 84,50% betrug (und das noch B₂O₃ und H₂O enthält).

Ist also der Wasserstoff an Wasser gesättigt, so nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit stark zu, wie es zu erwarten war.

Die oben beschriebene Methode wird in unserem Laboratorium bei der Analyse von Nitriden anderer Elemente, sowie einiger Imide usw. geprüft.

Moskau, Laboratorium für äußerst harte Verbindungen, Karpow-Institut für physikalische Chemie.

Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle.

I. Mitteilung:

Die Bestimmung des Kupfers.

Von

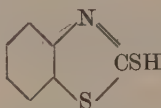
G. Spacu und M. Kuraš.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 28. März 1935.]

Wie wir unlängst in einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ veröffentlicht haben, fanden wir im Mercaptobenzthiazol ein gutes Reagens zum quantitativen Ausfällen einiger Metall-Ionen.

Das Mercaptobenzthiazol

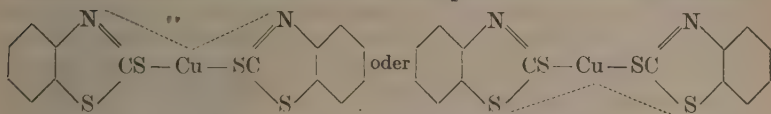


wird als technisches Produkt unter den Namen „Vulkacit-Mercapto“, „Kaptax“ hergestellt. Aus diesem Produkt gewinnt man durch mehrmaliges Auflösen in Natronlauge und Sodalösung und nachfolgendes Ausfällen mit Salzsäure das reine Mercaptobenzthiazol. Auf diese Weise gereinigte Substanz wurde aus heißem wäßrigen Alkohol umkrystallisiert, und so erhielten wir sie in langen, weißen Nadeln von dem Schmelzpunkt 180°. Die Angaben in der Literatur über den Schmelzpunkt, der nur von der Reinheit des Präparates abhängig ist, schwanken zwischen 160° und 180°.

Die alkoholische Lösung des Mercaptobenzthiazols fällt aus den wäßrigen, neutralen oder schwach essigsäuren, sowie auch aus ammoniakalischen Lösungen das Kupfer als einen orangegelben, im Wasser unlöslichen, flockigen Niederschlag quantitativ aus, dessen Zusammensetzung dem Verhältnis 1 Cu:2 Thiazolen entspricht. Wahrscheinlich

¹⁾ Bull. Soc. des Sciences de Cluj 8, 243 (1935).

haben wir es hier mit einem inneren Komplexsalz von der Konstitution



zu tun. Die Analyse dieses Komplexsalzes ergab folgende Resultate:

Einwage g	Kupfer g	Gefunden %	Berechnet %
0,1267	CuO: 0,0252	15,89	16,06
0,1439	0,0284	15,77	
0,1413	0,0280	15,83	
Stickstoff (D u b s k ý)			
0,02280	N: 1,430 ccm (730; 20,5°)	7,00	7,07
0,02080	1,352 ccm (728; 21,5°)	7,24	

Der Niederschlag, der sich gut und schnell filtrieren und auswaschen läßt, wird mit dem Filter im Trockenschrank getrocknet, verascht und zu Kupferoxyd geglüht.

Diese Methode, welche sehr gute Resultate liefert, ermöglicht die Trennung des Kupfers von Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba und Alkalimetallen.

Bi, Pb, Hg, Ag, Au, Tl fallen ebenfalls mit Mercaptobenzthiazol quantitativ aus. Auf diese Reaktionen haben wir weitere Methoden gegründet, die in kurzer Zeit erscheinen werden.

Die Versuche, den Niederschlag in einen Filtertiegel zu filtrieren und direkt zu wägen, führten nicht zu guten Resultaten, denn aus dem Kupfersalz läßt sich das ausgeschiedene, im Wasser fast unlösliche Reagens nicht auswaschen. In Alkohol ist dagegen auch das Kupfersalz deutlich löslich, so daß auch auf diesem Wege keine guten Resultate erzielt worden sind.

Ausführung der Kupferbestimmung.

Die warme, wäßrige Lösung des Kupfersalzes versetzt man mit einem Überschuß der gesättigten (5%igen) alkoholischen Mercaptobenzthiazol-Lösung, wobei ein orangegelber, flockiger Niederschlag entsteht. Man erhitzt dann unter stetigem Umrühren, bis sich der Niederschlag zusammenballt und die Flüssigkeit sich klärt, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser und trocknet dann den Niederschlag mit dem Filter im Trockenschrank bei 110—120°. Schließlich verbrennt man im Tiegel und glüht zum konstanten Gewicht.

Fällt man in der Kälte, so entsteht zuerst ein blaugrüner, grobflockiger Niederschlag (wahrscheinlich ein basisches Salz), der in der Hitze bald in einen orangegelben übergeht.

Liegt eine mineralsaure oder stark essigsäure Lösung vor, so neutralisiert man diese mit Ammoniak. Besonders dann, wenn es sich um die Trennung des Kupfers von den anderen Elementen handelt, muß die Lösung genau neutral sein. Ammoniakalische Kupferlösungen können unter Benutzung eines Indikators mit einer beliebigen Säure neutralisiert werden.

Die Ergebnisse der Beleganalysen beweisen die Genauigkeit der Methode.

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ <i>g</i>	Gewogen CuO <i>g</i>	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,1259	0,0400	25,38	25,45
2	0,1203	0,0386	25,63	
3	0,1054	0,0336	25,47	
4	0,1122	0,0359	25,56	
5	0,1180	0,0376	25,46	
6	0,1020	0,0324	25,38	
7	0,1007	0,0320	25,39	
8	0,1126	0,0358	25,40	
9	0,1113	0,0356	25,55	
10	0,1114	0,0356	25,53	
11	0,1652	0,0527	25,49	
Mittel = 25,47				

Wie oben gesagt wurde, kann man das Kupfer von verschiedenen anderen Metall-Ionen mit Hilfe dieser Methode gut trennen. Die Ergebnisse in nachstehender Tabelle sind ebenso zufriedenstellend wie die vorigen.

Tabelle II.

Nr.	Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ aq}$ <i>g</i>	Gewogen CuO <i>g</i>	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %
1	0,1019 (+ 0,20 <i>g</i> NiSO_4)	0,0324	25,40	25,45
2	0,1270 (+ 2,0 <i>g</i> NiSO_4)	0,0403	25,36	
3	0,1040 (+ 0,20 <i>g</i> CoSO_4)	0,0331	25,38	
4	0,0993 (+ 2,0 <i>g</i> CoSO_4)	0,0317	25,50	
5	0,1134 (+ 2,0 <i>g</i> ZnSO_4)	0,0362	25,50	
6	0,1044 (+ 2,0 <i>g</i> $\text{Cd}[\text{NO}_3]_2$)	0,0333	25,48	
7	0,1122 (+ 0,20 <i>g</i> MnSO_4)	0,0358	25,49	
8	0,1312 (+ 2,0 <i>g</i> MnSO_4)	0,0420	25,58	

Die Ergebnisse zeigen den Vorteil der angegebenen Methode gegenüber den anderen, welche zeitraubender sind, besonders dann, wenn es sich um die Trennung des Kupfers von den anderen Elementen handelt.

Umgekehrt kann man auch Gewichtsbestimmungen des Mercaptobenzthiazols ausführen. Man versetzt die alkoholische Mercaptobenzthiazollösung mit überschüssiger CuSO_4 -Lösung, verdünnt mit Wasser und vertreibt die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbad. Man filtriert durch einen grobporigen Filtertiegel, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden des überschüssigen Kupfersulfats und trocknet im Trockenschrank bei 120° bis zum konstanten Gewicht. Aus dem Gewicht des gewogenen Niederschlages $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2\text{Cu}$ läßt sich das Mercaptobenzthiazol nach der folgenden Formel:

$$\% \text{Mcp} = \frac{F \cdot a}{e}$$

berechnen, wo a die Auswage, e die Einwage, F gleich 84,45, $\log F$ gleich 1,92660 ist. Folgende Bestimmungen wurden nach dieser Methode ausgeführt:

Angewendet $\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$ <i>g</i>	Gewogen $(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2\text{Cu}$ <i>g</i>	Mercaptobenzthiazol gefunden %
0,1114	0,1312	99,55
0,1112	0,1312	99,64
0,1110	0,1310	99,67
0,1116	0,1317	99,66
0,1102	0,1300	99,62
0,1076	0,1270	99,68
0,1268	0,1501	99,97
0,1128	0,1332	99,72

Ebenfalls kann man auch auf indirekte Weise nach dieser Methode das Mercaptobenzthiazol bestimmen, falls man den Niederschlag auf ein quantitatives Filterpapier filtriert, mit heißem Wasser wäscht, nach dem Trocknen verbrennt und zu CuO glüht. Aus dem Gewicht des Kupferoxyds berechnet man den Mercaptobenzthiazolgehalt nach der Formel:

$$\% \text{Mcp} = \frac{F \cdot a}{e},$$

wo F gleich 42,02, $\log F$ gleich 1,62346 ist, da 1 Cu 2 Thiazolen entspricht. Die folgenden Bestimmungen zeigen die Brauchbarkeit der Methode auch in dieser Hinsicht:

Angewendet $C_7H_5NS_2$ g	Gewogen CuO g	Mercaptobenzthiazol gefunden %
0,1076	0,0255	99,58
0,1099	0,0260	99,41
0,1081	0,0256	99,51
0,1114	0,0264	99,58
0,1599	0,0379	99,60
0,3325	0,0789	99,46
0,2245	0,0532	99,57

Diese indirekte Bestimmungsmethode ist der obigen vorzuziehen, da sich der Niederschlag von Mercaptobenzthiazolkupfer bei Verwendung von Filtertiegeln ziemlich schwer filtrieren läßt und man dadurch viel mehr Zeit braucht.

Da die Mercaptobenzthiazolbestimmung für uns nicht in Betracht kam, haben wir dieses Problem nicht weiter verfolgt und nur die obigen Bestimmungen ausgeführt, um zu sehen, ob sich unsere Methode auch zu diesem Zweck eignen könnte.

Konduktometrische Titrationen von Selenaten mit Bleinitrat und Bariumchlorid.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 9. April 1935.]

Für die konduktometrische Bestimmung des Selenates kann man das Pb-Ion ebensogut wie Ba-Ion verwenden.

Das Bleiselenat und das Bariumselenat sind verhältnismäßig schwer löslich. Trotzdem ist die Ausfällung in wäßriger Lösung nicht quantitativ. Durch Zusatz von Alkohol werden jedoch das Pb- und das Ba-Selenat vollständig gefällt. Von diesen beiden Salzen ist das Bleiselenat das weniger lösliche.

Die konduktometrische Titration ist quantitativ in einer Lösung von 50% Alkohol, wenn mit Bariumchlorid, und in einer solchen von etwa 35% Alkohol, wenn mit Bleinitrat titriert wird.

In diesen alkoholischen Lösungen sind die Werte der Leitfähigkeit sofort nach Zusatz des Reagenses konstant.

Die Leitfähigkeit nimmt bis zum Äquivalenzpunkt nur wenig, nach dem Erreichen des Äquivalenzpunktes viel stärker zu. Man erhält also einen scharfen Knickpunkt.

Die Methode der Leitfähigkeitsmessung erweist sich als genau für die Bestimmung des Selenates mit Bleinitrat oder Bariumchloridlösung.

Bestimmung mit Bleinitrat.

Das Bleiselenat, ein krystallinischer, in Wasser ein wenig löslicher Niederschlag, ist in einer etwa 40%igen Alkohollösung unlöslich. Ich habe diese Alkohollösung für die konduktometrische Bestimmung des Selenates mit Bleinitratlösung benutzt.

Die konduktometrischen Titrationsen wurden nach dem gewöhnlichen Abhörverfahren ausgeführt.

Zu der zur Analyse gelangenden Selenatlösung wird so viel Alkohol zugegeben, daß die Lösung etwa 40% Alkohol enthält. Dann läßt man das Titrationsgefäß 20—25 Minuten stehen, damit es Zimmertemperatur annimmt. Nun läßt man das Reagens aus einer geeichten, in Hundertstel Kubikzentimeter geteilten Bürette von 3 ccm unter fortwährendem Schütteln hinzufießen. Das Bleiselenat setzt sich als ein krystallinischer Niederschlag ab. Man erhält zwei Titrationskurven, deren Schnittpunkt der Äquivalenzstufe entspricht (Abb. 6, Kurve I).

Der erhaltene Winkel ist scharf genug, so daß die Methode genau ist. Die erhaltenen Resultate weisen eine vollständige Übereinstimmung mit denjenigen auf, die durch Reduktion des Selenates zu Selen mittels Hydrazinhydrats erhalten wurden.

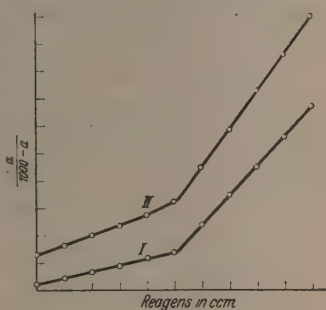


Abb. 6.

Die Methode ist für die Bestimmung der Alkaliselenate anwendbar, auch zur Bestimmung der Selensäure, nur muß diese zuerst mit KOH-Lösung in Gegenwart von Methylrot bis zur schwach alkalischen Reaktion neutralisiert werden. Im Falle der Selenate der Schwermetalle verliert die Methode an Genauigkeit, da der erhaltene Winkel nicht scharf genug ist.

Wir teilen in den Tabellen I—III (S. 30 u. 31) die Resultate mit, die bei der Bestimmung des Natriumselenates und der Selensäure bei verschiedenen Konzentrationen erhalten wurden.

Bestimmung mit Bariumchlorid.

Mit einer 0,5 m-Bariumchloridlösung können in derselben Weise wie oben angegeben, nur daß die Selenatlösung 50% Alkohol enthalten muß (da das Bariumselenat löslicher ist), sowohl die Alkaliselenate wie die Selensäure mit großer Genauigkeit konduktometrisch titriert werden.

Die Selensäure wird zuerst in Gegenwart von Methylrot mit KOH-Lösung neutralisiert.

Sofort nach Hinzufügen des Reagenses zu diesen 50%igen alkoholischen Lösungen wird die Leitfähigkeit konstant. Durch Verbindung des im Diagramm erhaltenen Punktes werden zwei Titrationskurven erhalten, die mit denjenigen der Titration mit 0,5 m-Bleinitratlösung beinahe parallel sind.

Durch Verbindung dieser Kurven erhalten wir einen scharfen Winkel, was, wie im vorherigen Fall, die Genauigkeit der Methode zeigt (Abb. 6, Kurve II, S. 29).

Auch für diesen Fall geben wir die Resultate, die bei Bestimmung des Natriumselenats und der Selensäure in verschiedenen Konzentrationen erhalten wurden (Tabelle IV–VI, S. 31).

Aus den in den Tabellen enthaltenen Versuchen, bei denen mit beiden Reagenzien gearbeitet wurde, sieht man die Genauigkeit der von uns vorgeschlagenen Methode, die noch den Vorteil besitzt, daß ein Versuch in 10–15 Minuten, also sehr rasch ausgeführt werden kann.

Die krystallinische Struktur des Bleiselenats, sowie seine Unlöslichkeit im alkoholischen Medium haben es uns ermöglicht, eine gravimetrische Methode zur Schnellbestimmung des Selenats auszuarbeiten.

Tabelle I.

10 ccm Na_2SeO_4 -Lösung wurden
mit 1,04 ccm 0,5 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	a 1000—a
0	6260
0,2	6420
0,4	6639
0,6	6863
0,8	7123
1,0	7361
1,2	8315
1,4	9417
1,6	10450
1,8	11505
2,0	12624

Gefunden . . . 0,09838 g Na_2SeO_4
Gefunden
gravim. . . . 0,09907 g Na_2SeO_4

Tabelle II.

10 ccm Na_2SeO_4 -Lösung wurden
mit 0,525 ccm 0,5 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	a 1000—a
0	6750
0,1	7065
0,2	7391
0,3	7762
0,4	8116
0,5	8553
0,6	9608
0,7	10921
0,8	12075
0,9	13310
1,0	14510
1,1	15510

Gefunden . . . 0,04967 g Na_2SeO_4
Gefunden
gravim. . . . 0,04988 g Na_2SeO_4

Tabelle III.

10 ccm H_2SeO_4 -Lösung wurden mit
0,715 ccm 0,5 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung
titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	$\frac{a}{1000-a}$
0	6129
0,1	6260
0,2	6420
0,3	6556
0,4	6750
0,5	6892
0,6	7094
0,7	7331
0,8	8018
0,9	8727
1,0	9417
1,1	10040
1,2	10704
1,3	11277
1,4	11882

Gefunden 0,05120 g SeO_4''
Gefunden gravim. . . 0,05016 g SeO_4''

Tabelle IV.

10 ccm Na_2SeO_3 -Lösung wurden
mit 1,04 ccm 0,5 m- BaCl_2 -Lösung
titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	$\frac{a}{1000-a}$
0	6313
0,2	6611
0,4	7007
0,6	7361
0,8	7762
1,0	8215
1,2	9455
1,4	10921
1,6	12272
1,8	13585
2,0	14938

Gefunden 0,09838 g Na_2SeO_4
Gefunden gravim. 0,09907 g Na_2SeO_4

Tabelle V.

10 ccm Na_2SeO_4 -Lösung wurden
mit 0,525 ccm 0,5 m- BaCl_2 -
Lösung titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	$\frac{a}{1000-a}$
0	6529
0,1	6750
0,2	7007
0,3	7271
0,4	7575
0,5	7889
0,6	9011
0,7	10408
0,8	11692
0,9	12883
1,0	14155
1,1	15380

Gefunden 0,04967 g Na_2SeO_4
Gefunden gravim. 0,04988 g Na_2SeO_4

Tabelle VI.

10 ccm H_2SeO_4 -Lösung wurden
mit 0,72 ccm 0,5 m- BaCl_2 -
Lösung titriert.

Zugesetzte Menge Reagens ccm	$\frac{a}{1000-a}$
0	5873
0,1	6077
0,2	6287
0,3	6447
0,4	6667
0,5	6892
0,6	7123
0,7	7361
0,8	8051
0,9	8832
1,0	9531
1,1	10367
1,2	11097

Gefunden 0,05155 g SeO_4''
Gefunden gravim. . . 0,05016 g SeO_4''

Eine direkte und eine indirekte argentometrische Bestimmung von Cyanaten mit Adsorptionsindikatoren.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 20. Mai 1935.]

Bei der Vervollständigung des Studiums der Säuren aus der von L. Birckenbach und K. Kellermann¹⁾ aufgestellten Reihe sind wir zu Ergebnissen gelangt²⁾, die uns zeigen, daß die Cyansäure ihre vorletzte Stellung in dieser Reihe auch durch den kleinen Potentialsprung rechtfertigt, der bei der Ausscheidung des Silbersalzes beobachtet wird. In einer anderen Arbeit³⁾ haben wir festgestellt, daß das weit vor dem Cyanat befindliche Selenocyan bei der Bildung des Ag-Salzes einen sehr großen Potentialsprung macht, und desgleichen, daß der Umschlag wegen der Adsorptionsfähigkeit⁴⁾ des Niederschlages sehr scharf ist.

Indem ich das Silbercyanat von diesem Standpunkt aus untersucht habe — nämlich hinsichtlich seiner Adsorptionsfähigkeit — um es mit Silbernitrat und einem Adsorptionsindikator bestimmen zu können, habe ich festgestellt, daß auch diese Fähigkeit beim Cyanat viel geringer ist. Auch hier also zeigt sich gegen das Ende der Reihe eine Abnahme der Eigenschaften.

Dennoch kann, unter speziellen Bedingungen auch für die Bestimmung des Cyanates, die allgemeine volumetrische Methode mit Silbernitrat und dem Adsorptionsindikator Fluorescein angewendet werden. Der Versuchsfehler dieser Methode ist, selbst wenn unter den schlechtesten Bedingungen gearbeitet wird, nicht größer als 1%.

Für eine genaue Bestimmung jedoch habe ich eine indirekte Methode ausgearbeitet, bei welcher das Ag-Cyanat in einem abgemessenen Volumen mit einem Überschuß von Silbernitratlösung ausgefällt wird. Zur Bestimmung der überschüssigen AgNO₃-Lösung wird eine KSCN-Lösung angewendet, und zwar wird nach Fajans in Gegenwart von Fluorescein titriert.

Der Vorteil der direkten Methode besteht darin, daß die Bestimmung in einem Gemisch von Cyanat und Cyanid möglich ist, ein Fall, der bei gewöhnlichen Analysen oft vorkommt.

Ausführung der direkten Methode.

Bei dieser Methode ist die Konzentration der Lösungen von Wichtigkeit. Es werden 1–0,8 m-AgNO₃-Lösungen verwendet. Was das

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58, 786 (1925); vergl. diese Ztschrft. 94, 334 (1933). — ²⁾ Diese Ztschrft. 98, 23 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrft. 94, 331 (1933). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 94, 335 (1933).

Cyanat anbetrifft, ist es bequem, mit einer etwa 0,01 m-Lösung und mit 25–30 *ccm* Lösung zu arbeiten. Konzentriertere Lösungen haben den Nachteil, daß der Niederschlag sehr zusammenballt, wodurch die Adsorptionsoberfläche vermindert wird.

Bei zu verdünnten Lösungen wird beim Äquivalenzpunkt kein glatter Farbumschlag erhalten.

Zu der zur Analyse gelangenden Lösung gibt man 4–5 Tropfen 0,2%ige Fluorescein-Lösung, dann das Reagens unter fortwährendem Schütteln zu.

Sobald man sich dem Äquivalenzpunkt nähert, nimmt der Niederschlag, bevor alle Cyanat-Ionen ausgefällt sind, eine schwache rosa Farbe an. Aber dem Äquivalenzpunkt entspricht eine ausgesprochen rote Farbe, die in der ganzen Lösung vorhanden ist und die man leicht wahrnehmen kann. Die Titration ist bei 14–16° C auszuführen.

Das Reagens wird, da die Lösung sehr konzentriert ist, aus einer in Hundertstel *ccm* geteilten Bürette von 3 *ccm* zugesetzt. Das unsichere Intervall, während welchem die Farbenintensität zunimmt, entspricht 0,02 *ccm* Reagens, was einen Fehler von höchstens 1% mit sich bringt. Dieser Versuchsfehler kann jedoch durch Übung in der Beobachtung des Endpunktes erheblich vermindert werden. Da die Ausführung eine rasche und bequeme ist, kann diese Methode in allen Fällen angewendet werden, in welchen der Versuchsfehler, mit dem die Bestimmung behaftet ist, für die Untersuchungen belanglos ist.

Tabelle I.

Genommen KCNO <i>g</i>	Titriert mit 0,8 m-AgNO ₃ -Lösung <i>ccm</i>	Gefunden KCNO <i>g</i>	Berechnet KCNO <i>g</i>
0,16318	2,44	0,1583	0,1576
„	2,425	0,15735	—
„	2,42	0,1570	—
„	2,42	0,1570	—
„	2,425	0,15735	—
„	2,43	0,1576	—
„	2,44	0,1583	—
0,12653	1,88	0,1220	0,1217
„	1,87	0,12115	—
„	1,88	0,1220	—
„	1,87	0,12115	—
„	1,88	0,1220	—
„	1,88	0,1220	—
„	0,875	0,12165	—
„	1,89	0,1226	—
„	1,885	0,1223	—
„	1,89	0,1226	—

Die Tabelle I (S. 33) zeigt die Übereinstimmung der Ergebnisse bei verschiedenen Konzentrationen.

Ausführung der indirekten Methode.

Zur Ausführung dieser Methode benötigt man eine 0,2 m AgNO_3 -Lösung und eine doppelt so konzentrierte KSCN-Lösung. Zu der in einem Kolben von 100 ccm, besser von 50 ccm, befindlichen Lösung wird ein Überschuß der AgNO_3 -Lösung zugesetzt, dann wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird durch ein trockenes Filter direkt in eine Bürette filtriert.

Es wird möglichst viel von dieser Lösung abgemessen und der Überschuß des Silbernitrats mit KSCN-Lösung ausgefällt. Man rührt um und bestimmt den Überschuß an KSCN nach Fajans mit der ersten AgNO_3 -Lösung in Gegenwart von Fluorescein.

Es wird in dieser Weise verfahren, damit der Endpunkt mit der konzentrierten AgNO_3 -Lösung erhalten und so ein glatter Farbumschlag bemerkt wird.

Ich habe anstatt einer Halogenidlösung KSCN-Lösung gewählt, da die Silberhalogenide in Gegenwart von Adsorptionsindikatoren sich im Tageslicht sehr schnell schwärzen, und dies das Erkennen des Endpunktes erschweren würde.

Die folgende Tabelle II beweist die Genauigkeit dieser indirekten Methode.

Tabelle II.

Ge- nommen KCNO g	Hinzu- gefügt 0,2 m- AgNO_3 - Lösung ccm	Ge- nommen nach Fil- tration v. 100 ccm Lösung ccm	Gefällt mit KSCN- Lösung ccm	Zurück- titriert mit 0,2 m- AgNO_3 - Lösung ccm	AgNO_3 - Lösung, ge- braucht für die Fällung, ccm	Ge- funden KCNO %	Be- rechnet KCNO %
0,01003	9	30	2	0,3	6	97,04	96,79
„	9	50	5	1,49	5,98	96,72	
„	9	50	5	1,50	6	97,04	
0,00816	9	50	7	2,12	4,84	96,22	
„	9	50	7	2,13	4,86	96,62	
„	10	50	8	2,23	4,86	96,62	
„	10	50	8	2,23	4,86	96,62	
0,01275	10	45	5	1,91	7,556	96,13	
„	10	45	5	1,90	7,578	96,86	
„	10	45	5	1,90	7,578	96,86	
0,01254	10	45	5	1,86	7,467	96,60	
„	10	45	5	1,85	7,445	96,31	
„	10	45	5	1,86	7,467	96,60	

1 ccm KSCN-Lösung = 0,6 ccm AgNO_3 -Lösung.

Über die jodometrische Bestimmung des Kupfers.

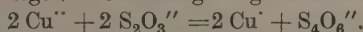
Von

Josef Bitskei.

Aus dem II. Chem. Institut d. kgl. ungarischen Pázmány Péter-Universität zu Budapest.

[Eingegangen am 9. Mai 1935.]

Zur jodometrischen Bestimmung des Kupfers habe ich die zwischen den Cupri- und Thiosulfat-Ionen sich abspielende Reaktion gewählt, welche durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:



Auf Grund dieser Reaktion wurde schon im Jahre 1899 eine Methode von M. Zecchini¹⁾ ausgearbeitet. Nach dieser Methode wird der Cupri-Ionen enthaltenden Flüssigkeit eine Lösung von Natriumthiosulfat-Ammoniumrhodanid im Überschuß zugegeben und der Überschuß an Natriumthiosulfat mit einer Jodlösung von angegebener Konzentration zurücktitriert. Die Methode von Zecchini lieferte aber keine vollkommen genaue Resultate. Dieser Umstand und die indirekte Art der Bestimmung ist wahrscheinlich der Grund dafür, warum diese — immerhin interessante — Methode in der späteren Literatur sozusagen keine Rolle spielt. In der Hoffnung, daß die Berücksichtigung der mit der obigen Gleichung verknüpften und scheinbar nebensächlichen Umstände gegebenenfalls zu einer genauere Resultate liefernden Methode führen könnte, habe auch ich auf diese Art und Weise die jodometrische Bestimmung des Kupfers versucht.

Meiner Ansicht nach ist erstens der Umstand zu berücksichtigen, daß die entstandenen Cupro-Ionen mit den übriggebliebenen Thiosulfat-Ionen sich zu Komplex-Ionen vereinigen. Vor dem Zurücktitrieren des Thiosulfatüberschusses ist also die Zersetzung der Komplexe unbedingt notwendig. Zu diesem Zweck schien die gleichzeitige Verwendung von Kaliumjodid und -rhodanid geeignet zu sein.

Die Verwendung des Kaliumjodids hat sich aber auch noch aus einem andern Grund als vorteilhaft erwiesen. Die im Überschuß verwendeten Rhodanid-Ionen, welche nach E. Rupp und A. Schied²⁾ in einem alkalibicarbonathaltigen Medium durch Jod im Sinne der folgenden Gleichung:



oxydiert werden, verbrauchen auch in dem von mir in Aussicht genommenen schwach sauren Medium Jod. Entsprechend dem in ge-

¹⁾ Staz. sperim. agrar. ital. **32**, 17 (1899); vergl. diese Ztschrft. **54**, 252 (1915); **58**, 127 (1919). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **35**, 2191 (1902); vergl. diese Ztschrft. **42**, 413 (1903).

wissem Maß umkehrbaren Charakter der obigen Reaktion ist die den Jodverbrauch verhindernde Wirkung des Kaliumjodids, welche empirisch festgestellt wurde, als selbstverständlich anzusehen.

Unter anderm auch aus dem zuletzt erwähnten Grund scheint endlich die saure Reaktion des Mediums vorteilhaft zu sein. Die Acidität der Lösung muß jedoch so gewählt werden, daß eine Zersetzung von Thiosulfat keineswegs auftreten kann.

Bei dieser indirekten Methode, welche schließlich und endlich durch die Gleichung:



charakterisiert werden kann, ist demnach das Kaliumjodid gerade so unentbehrlich, wie bei den direkten jodometrischen Methoden. Es soll übrigens bemerkt werden, daß eine zu große Sparsamkeit mit dem Kaliumjodid einerseits — wegen des stark gesunkenen Preises dieses Präparats — absolut nicht begründet ist, anderseits bei dieser Methode als verfehlt betrachtet werden muß, wie vor kurzem D. Krüger und E. Tschirch¹⁾ auch bei der direkten Methode nach Bruhns fanden.

Mit Rücksicht auf das Gesagte und nach empirischer Ermittlung der optimalen Mengen der hier zur Verwendung kommenden Chemikalien, hat sich die folgende Arbeitsweise als geeignetste erwiesen:

Man gibt zu der Cupri-Ionen enthaltenden Lösung tropfenweise verdünnte Natronlauge bis zur beginnenden Fällung. Nach dem Auflösen des Niederschlags mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure wird die Lösung mit 10 *ccm* derselben Essigsäure und etwa 1—2 *g* Natriumacetat und mit einem Überschuß von 0,1 n-Thiosulfatlösung versetzt. (Hierbei wird die anfangs blau gefärbte Lösung grün, gelb oder farblos, je nach der Menge des Thiosulfatüberschusses.) Der die Flüssigkeit enthaltende Erlenmeyerkolben wird jetzt mit wenig destilliertem Wasser innen abgespült und einigemal umgeschüttelt. Nach Zugabe von 3 *g* festem Kaliumjodid und nach 3—4maligem Umschütteln mit weiteren 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumrhodanid²⁾ und 5—10 *ccm* Stärkelösung wird die Flüssigkeit mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* verdünnt.

Dieser vorbereiteten Flüssigkeit wird jetzt tropfenweise so viel 0,1 n-Jodlösung zugegeben, daß die auftretende blaue (gegebenenfalls blaßviolett gewordene) Farbe wenigstens 5 Minuten lange bestehen bleibt.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode nachzuprüfen, wurden die folgenden Versuche mit einer 0,1 n-Kupfersulfatlösung (je Liter 24,97 *g* chemisch reines Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ enthaltend) durchgeführt:

¹⁾ Diese Ztschrft. 97, 161 (1934). — ²⁾ Diese Mengen von Kaliumjodid und -rhodanid können gegebenenfalls auch in Form von einer frisch bereiteten Mischung auf einmal der Lösung zugegeben werden.

Titrationsergebnisse von je 10 ccm 0,1 n-Kupfersulfatlösungen.

Ver- such Nr.	Menge der über- schüssigen 0,1 n- Natriumthio- sulfatlösung ccm	Zur Zurück- titrierung er- forderliche Menge 0,1 n-Jodlösung ccm	Verbrauchte Menge 0,1 n- Natriumthio- sulfatlösung ccm	Abweichung von dem berechneten Wert ccm
1	14,50	4,50	10,00	0,00
2	15,64	5,62	10,02	+ 0,02
3	16,70	6,67	10,03	+ 0,03
4	16,41	6,40	10,01	+ 0,01

Um über die etwa störende Wirkung des anwesenden Ferrieisens orientiert zu sein, habe ich dann zu der abgemessenen Kupfersulfatlösungen verschiedene Mengen von Ferrisulfatlösung gegeben und die Mischung in derselben Weise vorbereitet wie oben — mit dem Unterschied, daß nach Zugabe von Natriumacetat noch 2 g Natriumfluorid zu der Lösung gegeben wurden, um die Ferri-Ionen in Komplex-Ionen überzuführen — und titriert.

Titrationsergebnisse der Mischungen von je 10 ccm 0,1 n-Kupfersulfatlösungen und Ferrisulfatlösungen.

Ver- such Nr.	Eisen- gehalt (Ferri- eisen) der Lösung mg	Menge der überschüssigen 0,1 n-Natrium- thiosulfat- lösung ccm	Zum Zurück- titrieren er- forderliche Menge 0,1 n-Jodlösung ccm	Verbrauchte Menge 0,1 n-Natrium- thiosulfat- lösung ccm	Abweichung von dem berechneten Wert ccm
5	10	15,27	5,27	10,00	0,00
6	20	15,46	5,48	9,98	— 0,02
7	50	16,16	6,19	9,97	— 0,03
8	100	17,32	7,29	10,03	+ 0,03

In Anwesenheit von Ferroeisen ist die Methode nicht ohne weiteres brauchbar. In diesem Falle ist es am zweckmäßigsten, das Ferroeisen in Ferrieisen überzuführen. Wird dazu z. B. Salpetersäure verwendet, so verfährt man in folgender Weise: Nach Zugabe von 10–15 Tropfen konz. Salpetersäure wird die Flüssigkeit 2–3 Minuten lang erhitzt. Jetzt wird die Lösung mit 1–2 g Carbamid versetzt, abgekühlt, weiter in der oben beschriebenen Weise vorbereitet und titriert.

Durch die genügend übereinstimmenden Ergebnisse schien die Brauchbarkeit der Methode bewiesen zu sein. Es war aber noch immer die Frage, ob die ganze Menge des in Lösung befindlichen Kupfers, bezw. der Kupferverbindung durch die verbrauchte Natriumthiosulfatmenge ermittelt werden kann. Um das festzustellen, schien es zweckmäßig, die

Bestimmung des Kupfergehaltes chemisch reiner Kupferverbindungen durchzuführen. Die diesbezüglichen Daten sind die folgenden:

Die Analysendaten des Präparats von der Firma Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H. mit der Aufschrift „Cuprum sulfuric. puriss. cryst. Kleine Krystalle chem. rein für Analyse“.

Versuch Nr.	Abgewogene Menge des Präparats mg	Berechneter Kupfergehalt des Präparats mg	Menge der überschüssigen 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung ccm	Zur Titrierung erforderliche Menge 0,1 n-Jodlösung ccm	Verbrauchte Menge 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung ccm	Gefundene Menge Kupfer mg	Gefundene Menge des Kupferpräparats mg
9	455,2	115,9	24,03	5,76	18,27	116,1	456,2
10	459,4	117,0	24,02	5,60	18,42	117,1	460,0

Die entsprechenden Analysendaten des Präparats von der Firma Schering-Kahlbaum mit der Aufschrift „Cuprum bichloratum cryst. ‚Kahlbaum‘ pro Analysi“ sind die folgenden:

11	334,0	124,5	24,14	4,57	19,57	124,4	333,7
12	338,0	126,0	24,15	4,28	19,87	126,3	338,8

Die gefundenen Mengen von diesen chemisch reinen Präparaten, bzw. die in denselben befindlichen Kupfermengen stimmten also mit den abgewogenen genügend gut überein. Die theoretischen Werte können daher nach dieser Methode mit einer praktisch genügenden Genauigkeit gefunden werden. Deswegen scheint es begründet zu sein, zunächst die mikrochemische Anwendbarkeit, sowie auch die Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Zuckers zu versuchen.

Zusammenfassung.

Es wurde auf Grund der zwischen Cupri- und Thiosulfat-Ionen sich abspielenden Reaktion eine indirekte jodometrische Methode ausgearbeitet, deren Arbeitsweise angegeben ist.

Budapest, Mai 1935.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Ein photoelektrisches Colorimeter für Fluoridbestimmungen in natürlichen Wässern hat L. V. Wilcox¹⁾ beschrieben. Das Gerät

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 167 (1934).

besteht aus zwei photoelektrischen Westonzellen, bei denen die Lichtenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird. Die beiden Zellen sind gegeneinandergeschaltet und der Reststrom, der der Trübungsintensität entspricht, wird mittels eines empfindlichen Galvanometers gemessen.

Zur Fluorbestimmung wurde die Methode von C. S. Boruff und G. B. Abbott¹⁾ als sehr geeignet erkannt. H. Brückner.

Eine verhältnismäßig einfache, auf etwa 0,02% genaue Methode zur Messung der Leitfähigkeit beliebiger, auch nichtwäßriger Lösungen haben kürzlich W. Fink und P. Gross²⁾ beschrieben. Das Schaltschema beruht auf dem Kohlrauschschen Prinzip unter Verwendung einer Wheatstoneschen Wechselstrombrücke. Der Fehler der Elektrolytadsorption an den Elektroden wurde durch Verwendung nichtplatinierter Elektroden aus einer 20% Iridium und 80% Platin enthaltenden Legierung ausgeglichen, die mit einem Sandstrahlgebläse mattiert waren.

Es konnte daraufhin bestätigt werden, daß die Kapazität von Leitfähigkeitsgefäßen bei Füllung mit Lösungen gleicher spezifischer Leitfähigkeit von der Natur des aufgelösten Elektrolyten und bei entsprechendem Bau der Zelle auch von der spezifischen Leitfähigkeit der eingefüllten Lösung unabhängig ist.

Im einzelnen werden Meßergebnisse der elektrolytischen Leitfähigkeit von Natriumsulfat und von o-Nitrobenzoesäure im Konzentrationsgebiet von $1 \cdot 10^{-2}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$, bzw. von $2 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ mitgeteilt.

H. Brückner.

Zum Auswaschen kleiner Niederschlagsmengen empfiehlt L. Urbanek³⁾ vor allem das Zentrifugieren. Die Anzahl der notwendigen Aufschlämmungen und Auswaschungen k läßt sich aus der Formel

$$k = \frac{\log \frac{1000 \cdot N}{n}}{\log \frac{V}{v}} - 1$$

vorausberechnen, worin N die zu fällende Substanz, n die Normalkonzentration der Titrierflüssigkeit, V das Gesamtvolumen und v das Volumen der nach dem Abhebern zurückbleibenden Flüssigkeit im Zentrifugenröhrchen ist. Die Anwendung dieser Zentrifugiermethode bedeutet zwar nicht immer eine Zeitersparnis, sie ist jedoch einfacher und ermöglicht ein leichtes Wiederauflösen des Niederschlages. H. Brückner.

Flammpunktprüfung. Auf Grund physikalischer Überlegungen und experimentellen Beweismaterials weist S. Erk⁴⁾ darauf hin, daß der Flammpunkt unabhängig von der Art des verwendeten Untersuchungsgerätes keine Absolutzahl, sondern eine relative konventionelle Größe darstellt.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 236 (1933); vergl. diese Ztschrft. 99, 67 (1934). — ²⁾ Monatsh. f. Chem. 63, 271 (1933). — ³⁾ Mezőgazdasági Kutatások 5, 441 (1932). — ⁴⁾ Erdöl u. Teer 9, 317 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2489 (1933).

In Erwiderung hierauf hat A. Baader¹⁾ die Begriffe „wahrer“ und „konventioneller“ Flammpunkt diskutiert und auf die Bedeutung des Flammpunktes als Sicherheitsmerkmal hingewiesen.

Fernerhin hat A. Baader²⁾ in einem weiteren Aufsatz gegenüber den mit Gas geheizten Flammpunktsprüfern auf die Vorzüge eines mit elektrischer Heizung und Zündung ausgerüsteten Prüfgerätes aufmerksam gemacht. Durch Vergleichsversuche konnte gezeigt werden, daß man mit dem Gerät mit elektrischer Heizung sowohl den wahren als auch den konventionellen Flammpunkt bestimmen kann, je nachdem, ob mit einem offenen oder einem geschlossenen Tiegel gearbeitet wird. H. Brückner.

Stickstoffbestimmung. Für die Bestimmung des Ammoniakgehaltes in biologischen Flüssigkeiten (Harn, Blut, Peptonlösungen und ähnlichen) hat D. Bach³⁾ eine neuartige Verfahrungsweise angegeben. Das Abtreiben des Ammoniaks erfolgt im Vakuum bei 70° mit Dampf nach Zugabe von Lithiumcarbonat, das sonstige Stickstoffverbindungen, wie Harnstoff, Pepton, Asparagin u. a. nicht beeinflußt. Das übergetriebene Ammoniak wird in 0,03 n-Salzsäure absorbiert und deren Überschuß gegen Methylrot zurücktitriert. 1 ccm Säure entspricht 0,4 mg Stickstoff. Bei einem Druck von 67–68 mm Hg ist das Ammoniak binnen 10 Minuten vollständig übergetrieben. Die Fehlergrenze der Methode soll weniger als 1% betragen.

Den Einfluß der Geschwindigkeit eines Luftstromes, der als Traggas dient, auf die Zeitdauer des Übertreibens des Ammoniaks bei dessen Destillation aus dem alkalisierten Kjeldahlaufschluß bei gleichzeitigem Durchleiten von Luft haben W. B. Meldrum, R. Melampy und W. D. Myers⁴⁾ untersucht. Dabei ergab sich, daß bei einer Temperatur von 100° unter Einleiten von 0,8 l Luft je Stde. die Destillationszeitdauer auf weniger als 15 Minuten abgekürzt werden kann. Gleichzeitig wird das Stoßen der siedenden Lösung und damit die Gefahr des Überspritzens von Tropfen der Lösung vermieden.

Für die Stickstoffbestimmung im Kjeldahlapparat hat G. Colombo⁵⁾ folgende Abänderung vorgeschlagen: Durch Verwendung eines Aufschlußkolbens, dessen Boden etwas konisch ausgezogen ist, läßt sich die zur Zersetzung erforderliche Säuremenge erheblich herabsetzen. Nach Beendigung des Aufschlusses setzt man auf den Kolben einen Gummistopfen mit doppelter Bohrung auf; durch die eine Bohrung wird das Dampfableitungsrohr mit eingeschmolzener Sicherheitskugel eingeführt, durch die andere ein bis in die Flüssigkeit tauchendes Glasrohr, das oberhalb des Stopfens mit einem T-Stück verbunden ist. Durch

¹⁾ Erdöl u. Teer **9**, 318 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2489 (1933).

— ²⁾ Helios **39**, 124 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2777 (1933). —

³⁾ Bull. Sciences pharmacol. **39**, 607 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 820 (1933). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 63 (1934). —

⁵⁾ Boll. uff. R. staz. sperim. Seta **3**, 85 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1083 (1934).

den oberen Arm des T-Stücks läßt man die Lauge zulaufen; dann verschließt man ihn. Nunmehr bläst man durch den seitlichen Arm des T-Stücks Wasserdampf ein, der das freigemachte Ammoniak mitreißt; in einem absteigenden Liebigkühler wird dieses kondensiert. Die Methode hat sich vor allem bei der Bestimmung des Stickstoffs in beschwerter Seide bewährt.

Die Ergebnisse der direkten sowie der indirekten Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Sericin hat G. Baroni¹⁾ verglichen. Dabei zeigte es sich, daß die direkten Werte der Stickstoffbestimmung im Sericin, wenn dessen Extraktion aus der Seidenfaser mit Wasser bei hoher Temperatur erfolgt und die Lösung zur Trockne eingedampft wird, nicht erheblich von den Ergebnissen der indirekten Bestimmung abweichen. Die letztere beruht darauf, daß man den Stickstoffgehalt des Rohseidenfadens nach Kjeldahl und den Gehalt an reinem Fibroin bestimmt, den Rohfaden zur Feststellung des Fett- und Kohlenwasserstoffgehaltes mit Benzin extrahiert und schließlich den Aschegehalt bestimmt. Bei der Stickstoffbestimmung des aus wäßrigen Lösungen mit Alkohol fällbaren Fibroins erhält man dagegen etwas niedrigere Werte.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

E. Einecke und J. Reese.

Fortschritte in der analytischen Chemie des Wismuts. Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Wismuts hat C. Mahr²⁾ entwickelt, indem er als Fällungsreagens Kalium-Chromi-Rhodanid einführt. In saurer Lösung gibt dieses mit Wismut einen ziegelroten, krystallinischen Niederschlag, der einer Verbindung $\text{Bi}[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ entspricht. Besondere Beachtung verdient dieses Verfahren deshalb, weil es auch in Gegenwart von Eisen II, Chrom und Sulfat anwendbar ist, wobei die Bestimmung des Wismuts mit seleniger Säure³⁾ versagt. Als untere Grenze der Löslichkeit des Wismut-Chromi-Rhodanids gibt der Autor 1:300000 an. Einer genaueren Feststellung der Fällungsempfindlichkeit standen Übersättigungserscheinungen bei äußerst verdünnten Lösungen entgegen, so daß der Verfasser sie nicht durchführen konnte. Will man den Niederschlag nicht wägen, so kann man die Menge des Wismut-Chromi-Rhodanids auch titrimetrisch ermitteln. Zu diesem Zweck schlägt Mahr eine Titration des Chromgehaltes vor, während R. Montequi und J. G. Carrero⁴⁾ unter Vereinfachung und Weiterentwicklung der bromometrischen Methode von F. P. Treadwell und C. Mayr⁵⁾ den Rhodankomplex bestimmen.

¹⁾ Boll. uff. R. Staz. sperim. Seta 3, 28 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2478 (1933). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 208, 313 (1932). — ³⁾ R. Berg und M. Teitelbaum, Ztschrft. f. anorg. Chem. 189, 101 (1930); vergl. diese Ztschrft. 83, 210 (1931). — ⁴⁾ An. Soc. Espan. Fis. Quim. 31, 242 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3987 (1933). — ⁵⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 92, 127 (1915); vergl. diese Ztschrft. 56, 55 (1917).

Vorschrift: 1. Fällung und gravimetrische Bestimmung des Wismuts. Man versetzt die etwa 0,3 n bis n salpeter- oder schwefelsaure Lösung, die auch Mo, Cr, Al, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, Mg (die Fällung bei Anwesenheit anderer Metalle ist noch nicht untersucht worden) enthalten darf, in der Kälte mit einer etwa 10%igen Kalium-Chromi-Rhodanid-Lösung¹⁾. Der rote Niederschlag erscheint meistens sofort und setzt sich klar ab; bleibt er jedoch aus — häufig in Gegenwart von viel SO_4^{--} —, so reibt man mit einem von einem Gummischlauch überzogenen Glasstab oder setzt einige Körnchen $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ zu. Nach kurzem Stehen wird durch ein Jenaer Glasfilter (G 4) abfiltriert; der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bei 120—130° getrocknet und gewogen ($F_{\text{Bi}} = 0,34295$). Ist dreiwertiges Eisen zugegen, so muß dieses vorher mit Hydrazinsulfat reduziert werden.

2. Titrimetrische Bestimmung. a) Nach Mahr²⁾: Zur titrimetrischen Bestimmung wird der zweckmäßig durch ein Filterrohr mit Glasfilter filtrierte und gewaschene Niederschlag mit etwas konz. Salpetersäure befeuchtet. Nachdem die stürmische Oxydation (es entweicht dabei Cyanwasserstoff!) beendet ist, saugt man ab, wäscht mit verdünnter Salpetersäure und Wasser nach, spült die Lösung in ein Becherglas und läßt sie 5 Minuten lang kochen. Nachdem man mit Natronlauge alkalisch gemacht hat, setzt man Wasserstoffperoxyd hinzu, um das Chrom zum Chromat zu oxydieren, und läßt weiterkochen. Schließlich wird der Überschuß an Peroxyd mit 3—5 ccm 5%iger Nickelnitratlösung nach Angabe von F. Feigl, K. Klanfer und L. Weidenfeld³⁾ durch 3 Minuten langes Kochen zerstört. Zu der abgekühlten Lösung setzt man alsdann Kaliumjodidlösung zu, säuert an und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,05—0,02 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung; 1 ccm entspricht 3,4834 mg Bi. Genauigkeit gravimetrisch und titrimetrisch (a) bei 50—100 mg Bi in allen Fällen $\pm 0,1$ —0,3 mg.

b) Nach Montequi und Carreró⁴⁾: Der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag von Wismut-Chromi-Rhodanid wird vorsichtig in 5—10 ccm einer wäßrigen hydrolysierenden Lösung, die man sich durch Auflösen von 25 g KBr in 50 ccm Fehlingscher Lösung B und Auffüllen auf 250 ccm herstellt, aufgelöst und mit höchstens 15—20 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben filtriert. Hierin wird das Filtrat zum Sieden erhitzt, wobei Farbumschlag von Violett nach Hellgrün eintritt. Hat man mit Wasser abgekühlt, so gibt man 15—16 ccm konz. Salzsäure zu und versetzt unter Umrühren mit so viel 0,1 n-KBrO₃-Lösung, daß die Färbung des ausgeschiedenen Broms einige Sekunden bestehen bleibt. Nach Zusatz von etwa 0,5 g KJ wird mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert, bis die Farbe von Weinrot nach Reingelb umgeschlagen ist. Aus der Differenz des Verbrauchs von KBrO₃- und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung ergibt sich der Rhodanidgehalt. Wird dieser mit 0,58 multipliziert, so erhält man die Menge Wismut in mg. Sind mehr als 50 mg Bi zugegen, so muß man

¹⁾ Hergestellt nach J. Roesler, Ann. der Chem. u. Pharm. 141, 185 (1867), aus KCNS und CrCl_3 — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Diese Ztschrft. 80, 5 (1930). — ⁴⁾ a. a. O.

20 *ccm* konz. Salzsäure und 0,2 n-KBrO₃-Lösung zur Titration verwenden. Arbeitet man nach diesem Verfahren, so dauert eine Wismutbestimmung nach Angabe der Autoren 10—20 Minuten. Über die Zuverlässigkeit ist nichts mitgeteilt.

E. v. Migray¹⁾ hat die Methode von G. Luff²⁾, die auf der Bestimmung des Wismuts als BiOCl beruht, verbessert, indem er die Fällung des basischen Chlorids in Anwesenheit von Blei, Antimon und Titan in weinsaurer Lösung vornimmt und die Menge des Wismutoxychlorids nicht durch Wägung, sondern durch titrimetrische Bestimmung seines Chlorgehaltes feststellt.

Ausführung: Nachdem man aus der höchstens 0,2 g Bi enthaltenden Lösung das Wismutoxychlorid, wie von Luff beschrieben, gefällt hat (bei Anwesenheit von Blei, Antimon, Titan Zugabe von Weinsäure!), wird der Niederschlag auf ein kleines Asbestfilter abfiltriert und chlorfrei gewaschen. Man bringt ihn mit 20 *ccm* 2 n-Salpetersäure und 60 *ccm* Wasser wieder in Lösung und titriert alsdann mit 0,1 n-AgNO₃-Lösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach weiterer Zugabe von 4—5 *ccm* AgNO₃-Lösung erwärmt man die Flüssigkeit so lange, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat, und titriert den AgNO₃-Überschuß mit 0,1 n-Rhodanidlösung zurück.

1 *ccm* 0,1 n-AgNO₃-Lösung = 0,0209 g Bi = 0,0233 g Bi₂O₃.

Beleganalysen fehlen.

Wenn es sich um die Untersuchung des Wismutgehaltes speziell von raffiniertem Blei handelt, nimmt J. E. Hendrick³⁾ die Fällung des Oxychlorids auf folgende Weise vor: Nachdem man 25 g Blei in verdünnter Salpetersäure aufgelöst hat, fügt man bis zu eben sichtbarer Trübung Ammoniak (1:1) und schließlich sehr verdünnte Salzsäure hinzu, bis ein opaleszierender seidiger Niederschlag von BiOCl entsteht. Sodann verdünnt man mit Wasser auf 300 *ccm*, kocht auf und läßt über Nacht stehen. Der mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird in Salpetersäure gelöst und nochmals in derselben Weise ausgefällt. Nach dem Titrieren und Waschen wird der Niederschlag getrocknet und gewogen. Angaben über die Genauigkeit sind nach dem zur Verfügung stehenden Referat nicht möglich.

Für die Bestimmung kleiner Wismutmengen in Gegenwart von Chlor-Ion gibt C. V. Bordeianu⁴⁾ eine indirekte Methode an. Sein Verfahren beruht auf folgendem Vorgang: Man fällt alles vorhandene Chlor mit Silbernitrat, dann schlägt man mit einer bestimmten, überschüssigen Menge Ammoniumphosphat das Wismut nieder (in Anlehnung an ein von L. Kürthy und H. Müller⁵⁾ mitgeteiltes Verfahren); schließlich mißt man den Überschuß des Ammoniumphosphats colorimetrisch mit p-Oxyphenylglykokoll zurück.

¹⁾ Chem. Ztg. **57**, 774 (1933). — ²⁾ Diese Ztschrft. **63**, 343 (1923). —

³⁾ Chemist-Analyst **22**, Nr. 4, 15 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 579 (1934). — ⁴⁾ Ann. scient. Univ. Jassy **16**, 546 (1931). — ⁵⁾ Biochem. Ztschrft. **147**, 377 (1924); vergl. diese Ztschrft. **80**, 388 (1930).

Vorschrift: In 100 ccm Lösung darf 1 g Bi_2O_3 enthalten sein. Ein Überschuß an Silbernitrat ist zu vermeiden; daher bestimmt man zunächst den Chlorgehalt von 10 ccm der Lösung nach Volhard. Dann wird ein aliquoter Teil der Versuchslösung (10 ccm) auf 100 ccm verdünnt und die Säure mit 1%iger Natronlauge bis zur schwachen Opaleszenz abgestumpft. Diese wird durch 1%ige Salpetersäure eben wieder zum Verschwinden gebracht. Zur Verringerung der Löslichkeit von BiPO_4 werden 5—6 ccm 10%iger NaNO_3 -Lösung zugegeben und die nach dem Vorversuch bekannte Silbernitratmenge sowie 10 ccm einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (6,554 g P_2O_5 je Liter) zugefügt. Nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur oder bei 30° auf dem Wasserbad wird die erkaltete, bis zur Marke aufgefüllte Lösung nach kräftigem Schütteln durch ein gehärtetes Filter in ein getrocknetes Gefäß filtriert. Genau 4 ccm davon werden in einem 50 ccm-Meßkolben mit 1 ccm einer frisch bereiteten 10%igen salpetersauren Lösung von p-Oxyphenylglykokoll und 1 ccm Ammoniummolybdatlösung (bereitet nach Fresenius) versetzt; dann wird aufgefüllt. Durch Vergleich mit einer Testlösung wird der Phosphatgehalt colorimetrisch bestimmt.

Die Methode ist sehr gut, wenn der Überschuß an Phosphatlösung nicht zu groß ist. Ist der Phosphatüberschuß etwa so groß, wie die gefundene Menge Bi, so werden Fehler von 0,5—1,5% beobachtet.

R. Sazerac und J. Pouzergues¹⁾ benutzen zur Wismutbestimmung das o-Oxychinolin, dessen Jodo-bismutat gefällt wird.

Das o-Oxychinolin hat sich beim Nachweis kleinster Bi-Mengen den Chinin- und Cinchoninsalzen deshalb als überlegen erwiesen, weil es mit Eisensalzen mikroskopisch völlig anders aussehende Krystallformen liefert, was bei jenen nicht der Fall ist. Wichtig für Harnanalysen. Das neue Reagens wird in 2%iger wäßriger Lösung, der einige Tropfen Säure zur Lösung der Base hinzugefügt sind, verwendet. Mit dem gleichen Volumen 4%iger KJ-Lösung vermischt, läßt man es auf die zu untersuchende Wismutlösung einwirken. Dabei ist nach den Angaben der Autoren bei den verschiedenen Wismutkonzentrationen folgendes zu beobachten: Bei einer Verdünnung von 1:100000 bildet sich ein flockiger, orange gefärbter Niederschlag, welcher sich rasch absetzt. Bei geringerer Wismutkonzentration verzögert sich das Erscheinen des Niederschlages. Während man bei 1:500000 nach 4 Stunden am Boden des Gefäßes Krystallabscheidungen wahrnimmt, beobachtet man solche bei einer Verdünnung des Wismuts von 1:1000000 erst nach mehreren Tagen. Charakteristisch ist die unter dem Mikroskop zu beobachtende Krystallform: Kleine, rot-orange gefärbte Prismen, welche sich büschelartig um ein Zentrum gruppieren; manchmal bilden sich auch spinnennetzartige Gebilde. Ist die Wismutlösung konzentrierter als 1:100000, so erscheinen die Krystalle eingebettet in einem amorphen Brei; dann sind die charakteristischen Kryställchen erst nach dem Zerreiben einer Spur des Niederschlags in wenig Mutterlauge zu erkennen.

¹⁾ Compt. rend. soc. de biologie 109, 79 (1932); vergl. diese Ztschrft. 99, 407 (1934).

Zur Bestimmung von sehr wenig Wismut neben relativ großen Mengen anderer Metalle gibt L. A. Haddock¹⁾ ein elegantes Verfahren an, welches sich vorzugsweise auch organischer Reagenzien bedient. Mittels einer Chloroformlösung von Diphenylthiocarbazon (Dithizon) wird beim Vorhandensein störender Metalle (siehe unten) das Wismut durch Ausschütteln seinen Begleitern, außer Blei und Thallium, quantitativ entzogen, eine Methode, welche N. L. Allport und G. H. Skrimshire²⁾ zur Trennung des Bleis zuerst ausgearbeitet und vorgeschlagen haben. Nach der Isolierung wird das Wismut auf colorimetrischem Weg bestimmt. Zu diesem Zweck benutzt der Autor die gelbe Färbung des Jodobismutat-Ions³⁾. Er fand nämlich, daß die freie Jodwismutwasserstoffsäure in gewissen organischen Lösungsmitteln, hauptsächlich Estern und höheren Alkoholen, löslich ist; am besten bewährt hat sich eine Mischung von 3 Teilen Amylalkohol und 1 Teil Essigester. Eine Schwierigkeit ergab sich jedoch daraus, daß bei der Herstellung der Jodwismutwasserstoffsäure häufig freies Jod entsteht. Will man dieses mit SO_2 entfernen, so bildet sich eine gelbe, ebenfalls von organischen Lösungsmitteln ausschüttelbare Jodosulfinsäure JHSO_2 ⁴⁾, welche natürlich die colorimetrischen Ergebnisse beeinflusst. Durch Zusatz eines geringen Überschusses von SO_2 und einiger Tropfen unterphosphoriger Säure konnte aber eine Entfärbung erreicht werden.

In Gegenwart von gefärbten Ionen, wie von Chrom, Nickel, Kobalt wird einfach die Jodwismutsäure mit dem erwähnten Amylalkohol-Essigester-Gemisch ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung mit einer bekannten Menge Wismut versetzt und in derselben Weise extrahiert. Die so erhaltenen Auszüge werden zur colorimetrischen Messung miteinander verglichen.

Vorschrift: Die neutrale Lösung wird mit 2 g Citronensäure versetzt (in Gegenwart relativ großer Mengen Eisensalze mit 10 g) und unter Kühlung mit Ammoniak (D 0,880) lackmus-alkalisch gemacht. Hat man noch 10 ccm Ammoniaklösung und 2 g KCN (bei viel Kupfer, Silber usw. bis zu 5 oder 10 g) hinzugefügt, so schüttelt man die kalte Lösung kräftig nacheinander mit vier Anteilen zu je 15 ccm einer 0,1%igen Lösung von Diphenylthiocarbazon in Chloroform durch. Jeder Chloroformauszug wird für sich mit 10 ccm Wasser gewaschen; von den vereinigten Auszügen wird in einem 100 ccm-Kjeldahlkolben das Chloroform abgedampft. Zur Zerstörung etwa noch vorhandener organischer Substanz wird 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzugefügt, vorsichtig über einem Mikrobrenner erhitzt und langsam so viel 30%iges Wasserstoffperoxyd zugetropft, bis alle organische Substanz zerstört ist. Nun führt man die saure Lösung mit 20 ccm Wasser in einen Schütteltrichter über und setzt zur Zerstörung der schwefligen Säure eine sehr verdünnte Jodlösung tropfenweise zu. Geschieht dies nicht, so erhält man ganz verkehrte Werte, die von der gelben Jodosulfinsäure hervorgerufen werden. Nachdem man das überschüssige Jod

¹⁾ Analyst 59, 163 (1934). — ²⁾ Analyst 57, 440 (1932); vergl. diese Ztschrft. 101, 383 (1935). — ³⁾ C. Frick und H. Engemann, Chem. Ztg. 53, 505 (1929); vergl. diese Ztschrft. 80, 387 (1930). — ⁴⁾ E. Péchard, Compt. rend. 130, 1188 (1900); vergl. diese Ztschrft. 81, 341 (1930).

noch mit 4 Tropfen einer ungefähr 5%igen schwefligen Säure und 2 *ccm* 30%iger unterphosphoriger Säure unschädlich gemacht hat, versetzt man mit 5 *ccm* frischer 10%iger KJ-Lösung und schüttelt die Lösung so viel mal hintereinander mit je 3 *ccm* einer Mischung von 3 Teilen Amylalkohol und 1 Teil Essigester, bis der Auszug farblos ist. Die Extrakte werden in einem Meßcylinder vereinigt; dann wird der Wismutgehalt colorimetrisch bestimmt. Die gesammelten wäßrigen Filtrate versetzt man mit einer bestimmten Menge einer 0,001%igen Wismutlösung und schüttelt mit dem organischen Lösungsmittelgemisch wie oben aus. Auf diese Weise kann man sich mehrere Vergleichsfarblösungen herstellen. Zur colorimetrischen Bestimmung füllt man jede Lösung auf ein ihrem Wismutgehalt entsprechendes Volumen auf: 6 *ccm* für 10–40 γ Bi, 10–12 *ccm* für 40–100 γ Bi. Kleine Mengen bis zu 20 γ werden direkt im 10 *ccm*-Neßlergefäß miteinander verglichen, größere in einem Duboscqcolorimeter. Durch 2maliges Extrahieren können 5–20 γ , durch 4maliges 50–80 γ und endlich bei 5maliger Wiederholung 100 γ Bi ausgeschüttelt werden. Die Vergleichslösungen werden mit reinem Wismutoxychlorid hergestellt, das man aus dem käuflichen Wismutcarbonat durch Glühen, Lösen des Oxyds mit Salzsäure, Ausfällen mit Wasser und Wiederholung der beiden letzteren Operationen sowie Trocknen bei 300° erhält.

Das Ausschütteln mit Diphenylthiocarbazonlösung ist natürlich nur in Gegenwart der die Farbreaktion der Jodwismutwasserstoffsäure störenden Metalle notwendig. Als solche wurden insbesondere Hg, As, Sb, Sn IV, Fe III, Ag, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, festgestellt.

Colorimetrische Bestimmung des Wismuts als H [Bi J₄] nach seiner Trennung von verschiedenen störenden Metallen mittels Diphenylthiocarbazons.

Metall	Menge <i>g</i>	Bi hinzugefügt γ	Bi gefunden γ
Antimon . . .	1	30	33
Kupfer	1	20	18
„	1	90	93
Didym	2	10	12
Eisen (III) . .	1	10	12,8
Quecksilber . .	1	50	50
Silber	1	20	20
„	1	100	114
Zinn (IV) . . .	1	20	17,5

Zur Bestimmung in Gegenwart von Metallen, die keinen Einfluß auf die colorimetrische Bestimmung der Jodwismutwasserstoffsäure ausüben, werden folgende Beleganalysen angeführt:

Colorimetrische Bestimmung von Wismut als $\text{H}[\text{BiJ}_4]$ neben verschiedenen nicht störenden Metallen.

Metall	Menge g	Bi hinzugesetzt γ	Bi gefunden γ
Kobalt	1	10	11
„	1	40	43
Nickel	1	10	12
„	1	40	42,5
Mangan	1	10	9,5
„	1	40	41
Chrom	1	10	12,5
„	1	40	42
Cadmium . . .	1	10	9,5
Zink	1	10	10

Auf Grund der Analysen kommt der Autor zu dem Schluß, daß seine Methode vorzüglich geeignet ist zur Bestimmung von 5—100 γ Bi in Gegenwart von wenigstens 1 g der meisten Elemente, ausgenommen Blei und Thallium, von denen nur weniger als 0,5 mg zugegen sein darf.

Mit der speziellen Aufgabe, kleine Mengen Wismut von viel Kupfer zu trennen, beschäftigt sich eine ganze Reihe von Arbeiten, da solche Analysen von großem praktischen Interesse für die Hüttenchemie sind. Man bedient sich dabei meistens des Niederschlagsprinzips. So benutzten A. J. G. Smout und J. L. Smith¹⁾ Ferrihydroxyd, um das Wismut vom Kupfer zu trennen. Andere Autoren, wie die Japaner N. Kameyama und S. Makishima²⁾ sowie B. Park³⁾ bedienen sich des Mangandioxyds zur Absorption von Wismut.

Smout und Smith¹⁾ verfahren folgendermaßen:

Man löst das Kupfer, das einen Wismutgehalt von 0,2% besitzen darf, in Salpetersäure (D 1,20) auf, wobei man 10 ccm für 1 g Kupfer verwendet. Bleibt ein Rückstand, so wird dieser mit KHSO_4 geschmolzen, die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung der salpetersauren Lösung zugefügt. Nach Zugabe von Eisenammonalaun (0,25 g auf 10 g Cu) fällt man mit Ammoniak ein Gemisch von Eisen und Wismuthydroxyd. Hat der Niederschlag 6 Stunden in der Wärme gestanden, so filtriert man ab, löst ihn in Schwefelsäure auf, wiederholt die Fällung wie eben beschrieben und läßt auch wieder 6 Stunden absitzen. Man löst nun in Schwefelsäure, neutralisiert, säuert schwach an und reduziert das Eisen mit SO_2 zu Ferrosalz. In dieser Lösung bestimmt man das Wismut colorimetrisch durch Vergleich mit einer Wismutstandardlösung, die gleichfalls mit KJ versetzt

¹⁾ Chem. Trade Journ. Chem. Eng. **92**, 420 (1933): durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 748 (1933). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **36**, 364 (1933). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 189 (1934).

ist. Die Standardlösung erhält man durch Auflösen von 0,1 g Bi in 20 ccm konz. Schwefelsäure und Verdünnen auf 1 l.

Zu dieser Vorschrift muß bemerkt werden, daß der Überschuß der zur Reduktion des Eisens benutzten schwefligen Säure leicht die colorimetrische Bestimmung beeinträchtigen kann, da sie eine gelbe Farbe mit KJ gibt (vergl. oben S. 45). L. C. Nickolls¹⁾ schlägt deshalb Stannosulfat als Reduktionsmittel vor, das man sich durch Auflösen von 10 g Stannochlorid in 100 ccm 6 n-Schwefelsäure herstellt, eine Lösung, die man (vor Luft geschützt) immer vorrätig halten kann.

Nach dem Verfahren von Kameyama und Makishima²⁾, das sich insbesondere zur Abtrennung kleinster Mengen Wismut von Kupfer und Chlorid eignet — 0,5 mg Bi im Liter können zuverlässig in Gegenwart von 1 Mol. Kupfer und 4 Mol. Chlorid bestimmt werden — wird folgendermaßen gearbeitet:

Nachdem man die saure Lösung neutralisiert hat, erwärmt man sie auf 80° und fügt so viel Ammoniumhydroxyd hinzu, daß eine bleibende Trübung von Kupferhydroxyd entsteht. Hierzu läßt man wenig 5%ige Mangansulfat- und 0,5—2 ccm n-KMnO₄-Lösung langsam hinzutropfen. Nach vollständiger Koagulation des Mangandioxydhydrats filtriert man ab und wiederholt die Fällung im Filtrat ein- oder zweimal, je nachdem, wieviel Wismut zugegen ist. Hat man das Mangandioxyd in der genügenden Menge Schwefelsäure, der etwas Wasserstoffperoxyd zugesetzt ist, aufgelöst, so wird der Wismutgehalt dieser Lösung bestimmt, wozu man die bekannten Reagenzien wie Tetraacetylammoniumjodid, Kaliumjodid, o-Oxychinolin, Pyrogallol oder Fokins Reagens heranziehen kann. Für gewöhnliche Zwecke genügt die colorimetrische Methode mit Kaliumjodid³⁾. Hierbei ist aber zu beachten, daß, da die Wismutlösung Spuren von Kupfer enthält, neben der gelben Farbe des [BiJ₄]'-Komplexes sich etwas Cuprojodid und freies Jod bilden, welche beide die Farbtönung beeinflussen und daher entfernt werden müssen. Das geschieht im Fall des Cuprojodids einfach durch Abfiltrieren. Da aber meistens geringe Mengen Wismut als BiJ₃ oder BiOJ okkludiert werden, so wird das Cuprojodid zweckmäßig wieder in einem Gemisch von H₂SO₄ und H₂O₂ gelöst und nochmals durch KJ gefällt. Das freie Jod wird durch Zusatz von Natriumsulfit entfernt; man vermeide jedoch einen Überschuß von Sulfit, da schweflige Säure mit Jod-Ionen eine dem [BiJ₄]' ähnliche Farbe gibt (JHSO₂). Die Autoren fanden, daß durch eine einzige MnO₂-Fällung schon 90% des vorhandenen Wismuts erfaßt werden, und daß praktisch eine einmalige Wiederholung der Fällung genügt, um sämtliches Wismut zu adsorbieren.

Die Empfindlichkeit der oben angeführten Methode hat B. Park⁴⁾ dadurch noch erheblich zu steigern vermocht, daß er das Wismut in Form seines Oxybromids mit Mangandioxyd niederschlägt und an die Trennung eine spektroskopische Bestimmung⁵⁾ anschließt. Dieses

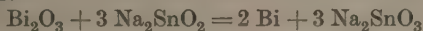
¹⁾ Analyst 58, 684 (1933). — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Vergl. die oben (S. 45) angegebene Methode von L. A. Haddock. — ⁴⁾ a. a. O. — ⁵⁾ Ch. C. Nitchie, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 1 (1929).

Verfahren eignet sich vor allem zur Untersuchung von raffiniertem Kupfer. Gleichzeitig werden Zinn und Molybdän mitbestimmt.

Vorschrift: Nachdem man 100 g Kupfer mit konz. Salzsäure gekocht und mit Wasser gewaschen hat, löst man es in 400 ccm konz. Salpetersäure auf und dampft die Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 1 l Wasser aufgenommen und so lange mit n-Sodalösung versetzt, bis sich ein leichter Niederschlag gebildet hat, welcher mit 1 ccm konz. Salpetersäure wieder gelöst wird. Zu der klaren kochenden Lösung gibt man alsdann 10 ccm 20%ige Kaliumbromidlösung, wobei ein Niederschlag von Silberbromid beobachtet wird, und 10 ccm 3%ige Kaliumpermanganatlösung. Nachdem alles Mangandioxyd niedergeschlagen ist, wird das in Freiheit gesetzte Brom durch $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen entfernt. Man läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert durch ein Jenaer Glasfilter D 4 und wäscht mit destilliertem Wasser nach. Die vereinigten Filtrate werden darauf ein zweites Mal mit KBr und KMnO_4 behandelt. Schließlich löst man die beiden so erhaltenen Mangandioxydhydrat-Niederschläge in 50 ccm heißer konz. Salzsäure, konzentriert bis auf 30 ccm und neutralisiert mit Ammoniak. Nach Zugabe von 1 ccm konz. Salzsäure verdünnt man auf 100 ccm und fällt in der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff. Ist der Niederschlag vollständig ausgefallen, so wird er auf ein Glasfilter abgesaugt, gewaschen und durch 25 ccm heiße konz. Salpetersäure sowie 10 ccm heiße konz. Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Diese Lösung wird auf 5 ccm eingedampft, nochmals mit 10 ccm Salzsäure versetzt und auf 3—4 ccm konzentriert. Mit einer solchen, genau auf 5 ccm aufgefüllten Lösung imprägniert man zwecks spektrophographischer Aufnahme Graphitelektroden, welche zuvor bei 100° getrocknet worden sind. Durch Vergleich des Spektrogramms dieser Lösung mit den Spektrogrammen von Standardlösungen bekannten Gehalts an Wismut, Zinn, Antimon und Molybdän erhält man gemäß dem Verfahren von Ch. C. Nitchie¹⁾ genaue Werte.

Auf diese Weise ist es möglich, das Wismut noch vom Kupfer zu trennen, wenn diese Metalle in einem Verhältnis von 1:1000000 vorliegen.

Eine nephelometrische Bestimmung, die sich ebenfalls zur Trennung des Wismuts von Kupfer eignet, gibt L. Malossi²⁾ an. Seinem Verfahren liegt die von L. Vanino und F. Treubert³⁾ untersuchte Reaktion:



zugrunde. Das Absetzen des ausgeschiedenen Wismuts verhindert er durch Zugabe eines wäßrigen Sols von 0,5% Agar-Agar.

Vorschrift: Man wandelt zunächst die salpetersaure Lösung in eine salzsaure um, verdünnt, filtriert und fügt zum Filtrat so viel $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung hinzu, daß das Kupfer gerade noch in Lösung bleibt. Dabei werden die Metalle Bi, Pb und Fe, die Spuren von Kupfer mitreißen, vollständig gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit konz.

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Rend. Accad. Sci. fisich. mat. Napoli [4] 2 (71) 83 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2297 (1933). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 31, 1113 (1898).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen und in warmer verdünnter Salzsäure aufgelöst. Nachdem man die Lösung eingeengt hat, behandelt man sie mit fertig bereiteter K_2SnO_2 -Lösung und bestimmt das Wismut durch Vergleich einer ebenso behandelten Lösung von bekanntem Bi-Gehalt.

E. Einecke und J. Reese.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Halogenbestimmung. Eine Methode, die zur Bestimmung von Halogen in organischen Verbindungen mittels Natriumammoniums dient, hat F. Govaert¹⁾ ausgearbeitet. Er verfährt in folgender Weise. Zu 30—50 *ccm* flüssigem Ammoniak gibt man 0,1 bis 0,5 *ccm* der zu analysierenden Substanz. Ist die Substanz in Ammoniak nicht löslich, so wird ein gegen Natriumammonium beständiges Lösungsmittel zugegeben. Eine Lösung des Lösungsmittels in Ammoniak ist nicht notwendig; es genügt Emulgierung. Zu dieser Emulsion oder Lösung wird Natrium in Anteilen von 0,1 *g* gegeben, bis die blaue Farbe der NaNH_2 -Verbindung bestehen bleibt. Nach dem Verdampfen des Ammoniaks wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und im Rückstand das Halogen wie üblich bestimmt. O. Frhr. v. Lupin.

Arsen. Eine Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe geben F. Garelli und B. Carli²⁾ bekannt. Die bisherigen in der Literatur bekannten Arsenbestimmungsmethoden sind kompliziert und uneinheitlich. Die Verfasser geben folgende Vorschrift: Aliphatische und aromatische Arsenverbindungen (0,2—0,3 *g*) werden mit Sauerstoff von 20—25 at in einer V_2A -Stahl-Bombe im Quarztiegel verbrannt. Nach der Verbrennung wird mit 2 n-Natronlauge und heißem Wasser ausgespült, die Flüssigkeit mit konz. Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, die erhaltene Lösung filtriert und mit Ammonicitrat versetzt. Dann fällt man das Arsen mit Magnesiainmixture und wägt den Niederschlag als Magnesiumpyroarsenat.

O. Frhr. v. Lupin.

Phosphor. Die gleichen Verfasser³⁾ berichten ferner über eine Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe. Zur Anwendung kommen 0,2—0,4 *g*, welche in einem Quarztiegel unter Zusatz von Toluol oder Dekalin zur pulverförmigen Masse in der mit 10 *ccm* Wasser beschickten Bombe verbrannt werden. Nach 1/2stündigem Stehen wird die Bombe mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen, die Flüssigkeit unter Zusatz von konz. Salpetersäure eingedampft, filtriert und nach Zugabe von Ammonicitrat mit Magnesiainmixture gefällt. O. Frhr. v. Lupin.

¹⁾ Compt. rend. **195**, 797 (1932). — ²⁾ Atti R. Acad. Sci. Torino **67**, 392 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3222 (1933). — ³⁾ Atti R. Acad. Sci. Torino **67**, 397 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3222 (1933).

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin, H. Brückner.

Furfurol. Bei einer Prüfung der Methoden zur quantitativen Bestimmung der Furfurole kommen S. Schmidt-Nielsen und L. Hammer¹⁾ zu dem Schluß, daß die Bromtitrierung nach C. Kullgren und H. Tydén²⁾ die zuverlässigsten Resultate liefert. Gleichzeitig vorhandenes Oxymethylfurfurol wird durch Destillation aus mit Kochsalz gesättigter Salzsäure zerstört, wobei man die Werte für Furfurol wegen der eintretenden Verluste um 3,1 (3,5)% erhöhen muß. Furfurol und Methylfurfurol werden am besten mittels Barbitursäure bestimmt. Will man beide nebeneinander ermitteln, so bestimmt man zuerst die Summe und dann die Menge des Methylphloroglucids durch Extraktion mit Alkohol.

E. Simon³⁾ macht Mitteilung über die Bestimmung von Furfurol und Methylfurfurol als 2,4-Dinitrophenylhydrazon. Den Pentosen und Methylpentosen kommt in der Natur wegen ihrer weiten Verbreitung eine große Bedeutung zu. Auf ihre charakteristische Fähigkeit, beim Erwärmen mit Säuren Furfurol, bezw. Methylfurfurol zu bilden, beruht auch die übliche quantitative Bestimmung mittels Phloroglucins. B. Tollens und seine Mitarbeiter⁴⁾ haben ein diesbezügliches Verfahren beschrieben. Diesem haften aber mehrere Mängel an, so daß es nicht überflüssig ist, nach einem Reagens zu suchen, das wohldefinierte, krystallisierte und zugleich in Wasser unlösliche Derivate bildet und eine quantitative Bestimmung ermöglicht.

Als besonders geeignet erkannte nun der Verfasser das 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Über ein Furfurol-2,4-Dinitrophenylhydrazon hat bereits A. Purgotti⁵⁾ im Jahre 1894 berichtet.

Das Furfurol-2,4-Dinitrophenylhydrazon existiert in drei verschiedenen Modifikationen von gleicher prozentischer Zusammensetzung, von denen die eine sich nach viertägigem Aufbewahren unter Eisessig bildet und bei 222° (korr.) scharf schmilzt. Diese Modifikation stellt dunkelrote Blättchen dar.

Über das Methylfurfurol-2,4-Dinitrophenylhydrazon gilt dasselbe. Die stabile Modifikation schmilzt scharf bei 212° (korr.) und bildet tiefrote Nadeln.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone sind in Wasser ganz unlöslich; die Niederschläge können schon nach 1stündigem Stehen im Eisschrank abgesaugt, bei 105° getrocknet und dann gewogen werden.

¹⁾ Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. **5**, 84 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 467 (1933). — ²⁾ Handlingar Nr. 94 (1929); vergl. diese Ztschrift. **82**, 333 (1930). — ³⁾ Biochem. Ztschrift. **247**, 171 (1932). — ⁴⁾ B. Tollens, Ztschrift. f. physiol. Chem. **36**, 239 (1902); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 261 (1903); vergl. diese Ztschrift. **56**, 343 (1917); W. B. Ellett und B. Tollens, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 492 (1905); vergl. diese Ztschrift. **48**, 166 (1909); **56**, 348 (1917). — ⁵⁾ Gazz. chim. ital. **24**, 554 (1894); vergl. diese Ztschrift. **71**, 212 (1927).

Furfurol-2,4-Dinitrophenylhydrazon: 1 *ccm* Furfurol, gelöst in 25 *ccm* Wasser, wurde mit einer erkalteten Lösung von 2,2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 264 *ccm* 2 n-Salzsäure versetzt. Nach etwa 1stündigem Stehen in Eiswasser wurde der rote Niederschlag abgesaugt, zunächst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ.

Furfurol aus Arabinose. 0,50 g reine l-Arabinose wurden in der üblichen Weise mit 100 *ccm* 12%iger Salzsäure versetzt; nach dem Abdestillieren von 30 *ccm* wurden immer wieder 30 *ccm* Salzsäure zugegeben. Das Gesamtdestillat betrug 500 *ccm*.

Je 100 *ccm* wurden mit 0,145 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 18 *ccm* 2 n-Salzsäure versetzt. Nach 1stündigem Stehen wurde der Niederschlag bei 0° abgesaugt, wie oben ausgewaschen und bei 110–115° getrocknet.

Vergleichende Bestimmungen nach Tollens ergaben etwas abweichende Werte.

Methylfurfurolbestimmung. 0,5 g Rhamnose, gelöst in 5 *ccm* Wasser, wurden mit 100 *ccm* 12%iger Salzsäure versetzt und unter mehrfacher Zugabe von Salzsäure destilliert. Die Gesamtmenge des Destillats betrug 550 *ccm*.

100 *ccm* Destillat (entsprechend 90,9 mg Rhamnose) wurden mit 0,11 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 13,2 *ccm* 2 n-Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, gewaschen, bei 110–115° getrocknet und dann gewogen. Abgeschieden: 0,0796; 0,0797 Methylfurfurolhydrazon = 30,19 mg Methylfurfurol.

Nach Tollens: 0,0560; 0,0568 Methylfurfurol-Phloroglucid, entsprechend nach der Tabelle von W. B. Ellett¹⁾ 96,6 mg Rhamnose.

Elizabeth E. Hughes und S. F. Acree²⁾ berichten über eine quantitative Bestimmung des Furfurols bei 0° C mittels Bromids. Die volumetrische Methode mit Bromidlösungen wurde von den verschiedensten Forschern angewendet, wie N. C. Pervier und R. A. Gortner³⁾, G. M. Kline und S. F. Acree⁴⁾, O. C. Magistad⁵⁾, P. N. van Eck⁶⁾, W. J. Powell und H. Whittaker⁷⁾ und anderen. Die vorhandenen volumetrischen Methoden sind rascher ausführbar als die gravimetrischen, aber ungenauer. Dies kommt daher, weil bei 20–30° ein zweites Mol. Brom an das Furfurol addiert wird. Der von O. C. Magistad⁵⁾ beobachtete große Temperaturfaktor bedingt große Verschiedenheiten bei wechselnden Temperaturen.

Die Verfasser haben daher die Versuche bei 0° C ausgeführt, um zu sehen, ob die Aufnahme des zweiten Mol. Brom verhindert werden

¹⁾ W. B. Ellett und B. Tollens, Ztschrft. d. Deutsch. Zuck.-Ind. **55**, II, 19 (1905). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 123 (1934). —

³⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. **15**, 1167, 1255 (1923). — ⁴⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper **8**, 25 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 142 (1934).

— ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 253 (1933). — ⁶⁾ Verslag v. d. Verricht. v. h. Centr. lab. v. d. Volksgezondheid (1918); Chem. Abstr. **14**, 509 (1920). — ⁷⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **43**, 35 T (1924).

kann. Frisch fraktioniertes Furfurol vom Siedepunkt $101,6^{\circ}$ wurde in kleinen Glasballons zu je 1 g eingewogen, die in einem Meßkolben unter Wasser zerbrochen wurden. Die Lösung wurde zur Marke aufgefüllt. Abgemessene Mengen wurden in einen Erlenmeyerkolben, der mit 200 ccm 3%iger Salzsäure beschickt war, hineinpipettiert. Da es sehr schwierig ist, 0,1 n-Kaliumbromat-plus Kaliumbromidlösung zur Furfurolösung hinzuzufügen, ohne daß Brom entweicht, wurden mit Glasstöpsel versehene Erlenmeyerkolben verwendet, die rechts und links zwei Gefäße hatten, um die 0,1 n-Kaliumbromat-plus Kaliumbromidlösung und 10%ige Kaliumjodidlösung aufzunehmen. Nach Einstellen in Eiswasser vermischte man die Reagenzien miteinander und schüttelte ordentlich durch, um das Brom mit dem Kaliumjodid in Reaktion zu bringen. Nach einiger Zeit wurde das Jod mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitriert. Unter den angegebenen Bedingungen reagierte ein Mol. Furfurol mit einem Mol. Brom. 1 ccm 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung oder 0,1 n- KBrO_3 -Lösung ist äquivalent 0,0048 g Furfurol.

Zu den Versuchen wurden 25 ccm einer 0,1 n- KBrO_3 -Lösung verwendet, die im Liter 50 g Kaliumbromid enthielt. Diese Menge reicht für 10 bis 100 mg Furfurol. Innerhalb 3—10 Minuten war die Reaktion beendet. Direktes Sonnenlicht soll vermieden werden, während diffuses Licht keine schädigende Einwirkung hat.

Bei der Aufnahme von 1 Mol. Brom bei 0° kann der Endpunkt der Reaktion schneller erkannt werden als bei der Aufnahme von 2 Mol. Brom bei höheren Temperaturen. O. Frhr. v. Lupin.

Blausäure. A. Goudswaard¹⁾ wirft die Frage auf, ob wir mit unseren gewöhnlichen Methoden zur Untersuchung auf Blausäure auskommen. Den Nachweis Blausäure liefernder Glucoside ist bei der Untersuchung von Pflanzenteilen, z. B. der Kassawawurzel (von *Manihot utilisima*) und ihren Zubereitungen dann nicht ohne weiteres auf üblichem Wege möglich, wenn das sie spaltende Ferment z. B. durch Erhitzung unwirksam gemacht worden ist. Der Verfasser empfiehlt in diesem Falle einige geschälte und zerkleinerte süße Mandeln 24 Stunden verschlossen mit Wasser stehen zu lassen, diese Mandeln der zu untersuchenden Flüssigkeit zuzusetzen, schwach alkalisch zu machen und wiederum 24 Stunden verschlossen stehen zu lassen. Waren Blausäure liefernde Glucoside vorhanden, so werden sie durch das Ferment der Mandeln gespalten.

D. L. Fox²⁾ berichtet über den Jodsilbernachweis für Blausäure. In Umkehrung der von L. R. Bishop³⁾ angegebenen Methode gibt man in ein sauberes Reagensglas nacheinander 1 Tropfen 5%ige Kaliumjodidlösung, 1 Tropfen 0,001 n- AgNO_3 -Lösung und 1 ccm 5%ige Kalilauge. Dann läßt man durch die zu prüfende Flüssigkeit Luft streichen und fängt die verflüchtigte Blausäure in der alkalischen Silberjodid-

¹⁾ Pharm. Tijdschrift voor Nederland. Indië 9, 285 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 1404 (1933). — ²⁾ Science [N. S.] 79, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1529 (1934). — ³⁾ Biochem. Journ. 21, 1162 (1927); durch Chem. Zentrbl. 99, I, 1985 (1928).

lösung auf, wobei das sich bildende Kaliumcyanid das Silberjodid auflöst. Der Nachweis ist spezifisch für Blausäure. Die Erfassungsgrenze beträgt 1:2 Millionen; sie kann bei Anwendung nephelometrischer Messungen noch erhöht werden. Die alkalische Silberjodidsuspension muß stets frisch hergestellt werden.

O. Frhr. v. Lupin.

Über die Bestimmung der Milchsäure neben Bernsteinsäure nach der von Smit¹⁾ abgeänderten Methode von F. Ülzer und H. Seidel²⁾ berichtet A. Tasman³⁾. Sie besteht in alkalischer Oxydation mit 5%iger Permanganatlösung bei Zimmertemperatur zu Oxalsäure, Aufkochen und Zersetzung des KMnO_4 -Überschusses mit Natriumsulfit, Filtration von Braunstein, Fortkochen der schwefligen Säure aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat und Titration mit 0,1 n- KMnO_4 -Lösung bei 50°.

O. Frhr. v. Lupin.

Glycerinuntersuchung. In Ergänzung einer früheren Arbeit⁴⁾ über die Glycerinbestimmung nach der Acetinmethode hat P. Fuchs⁵⁾ folgende Vorschrift für die Durchführung der Blindbestimmung empfohlen. Aus dem für die Acetylierung verwendeten Essigsäureanhydrid stellt man sich durch Erhitzen mit Wasser einen Vorrat an 3 n-Essigsäure her. Davon wird ein dem bei der Glycerinanalyse verbrauchten Essigsäureanhydrid entsprechendes Volumen abgemessen. Dazu gibt man 3 g Natriumacetat und so viel Wasser zu, wie bei der Glycerinbestimmung zum Nachspülen benötigt wurde, und neutralisiert das Ganze mit Natronlauge. Der weitere Analysengang entspricht der früher gegebenen Vorschrift⁴⁾.

Bei der Bestimmung des Gehaltes von Rohglycerin an Trimethylenglykol werden nach einer Angabe von L. V. Cocks und A. H. Salway⁶⁾ 100 g des Rohproduktes im Vakuum in einem Ölbad bei 230–240° destilliert, bis etwa 30% des Rohglycerins übergegangen sind. Aus der Dichte und dem Acetinwert des Destillats läßt sich der Trimethylenglykolgehalt aus in der Originalarbeit angeführten Kurven ablesen. Es hatte sich gezeigt, daß beim Mischen von Glycerin, Trimethylenglykol und Wasser eine Volumenkontraktion eintritt, so daß die Kurven experimentell ermittelt werden mußten. H. Brückner.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker, H. Brückner.

Untersuchung von Obst und Obstkonservern. Mit der Analyse von Früchten und Fruchtprodukten haben sich E. B. Hughes

¹⁾ Dissertation, Amsterdam 1913. — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **38**, 58 (1899). — ³⁾ Chem. Weekbl. **29**, 694 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 467 (1933). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **92**, 305 (1933). — ⁵⁾ Seifensieder-Ztg. **60**, 382 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1804 (1933). — ⁶⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **41**, 17 T (1922).

und A. E. Maunsell¹⁾ befaßt. Sie teilen eine Reihe Untersuchungen an Früchten mit; nachstehende Tabelle gibt darüber Aufschluß.

Frucht	Trocken- substanz %	Gesamt- zucker %	Zuckerfr. Trocken- substanz %	Unlös- liches %	Säurezahl ccm 0,1 n- Säure f. 100 g	Calcium- pektat %
Stachelbeere .Maximum	14,0	7,7	9,0	2,8	415	1,2
Minimum	7,9	2,0	4,4	1,7	176	0,3
Durchschn.	11,2 (51)	4,4 (51)	6,8 (51)	2,3 (7)	235 (36)	0,8 (9)
Erdbeere Maximum	13,2	8,2	7,4	2,4	200	0,7
Minimum	8,2	3,4	2,9	1,5	90	0,2
Durchschn.	10,2 (145)	5,4 (145)	4,8 (145)	1,9 (13)	145 (125)	0,5 (16)
Himbeere Maximum	21,3	8,7	17,7	6,2	390	0,9
Minimum	11,0	3,2	7,4	4,2	106	0,6
Durchschn.	14,4 (107)	4,8 (107)	9,7 (107)	5,4 (13)	203 (90)	0,7 (13)
Johannisbeere .Maximum	20,7	7,9	17,2	7,8	495	1,5
(rot) Minimum	12,7	2,2	7,4	4,0	275	0,9
Durchschn.	16,0 (26)	5,0 (26)	10,9 (26)	5,5 (5)	375 (113)	1,1 (5)
Johannisbeere .Maximum	24,4	10,2	17,7	6,3	622	1,8
(schwarz) Minimum	13,7	1,6	10,8	4,8	121	1,4
Durchschn.	19,0 (37)	5,0 (37)	14,1 (37)	5,7 (5)	449 (23)	1,6 (5)
Kirschen Maximum	24,7	15,3	9,8	3,1	145	0,5
(steinfrei) Minimum	10,9	6,4	3,3	1,3	96	0,2
Durchschn.	14,3 (41)	10,2 (41)	6,1 (41)	1,9 (7)	107 (27)	0,3 (5)
Pflaumen Maximum	21,9	13,3	11,7	2,0	386	1,5
(steinfrei) Minimum	8,1	3,3	3,4	1,0	27	0,7
Durchschn.	14,0 (91)	7,8 (91)	6,2 (91)	1,4 (14)	215 (70)	1,2 (13)
Reine-Claude .Maximum	21,5	13,9	11,8	2,0	435	1,4
(steinfrei) Minimum	11,0	4,1	5,1	1,4	88	1,0
Durchschn.	15,6 (49)	7,9 (49)	7,8 (49)	1,5 (9)	189 (39)	1,2 (7)
Brombeere . . .Maximum	21,2	10,4	16,0	10,5	206	1,2
Minimum	14,1	1,7	8,4	6,3	90	0,6
Durchschn.	16,8 (29)	4,0 (29)	12,8 (29)	8,4 (9)	135 (18)	0,8 (9)
Aprikosen . . .Maximum	18,4	11,8	10,4	2,5	349	1,3
(steinfrei) Minimum	8,6	3,0	4,1	1,2	123	0,7
Durchschn.	12,4 (55)	5,6 (55)	6,8 (55)	1,7 (10)	235 (43)	1,0 (11)
Äpfel Maximum	19,5	13,5	9,8	3,4	410	1,6
(ganz) Minimum	10,3	3,2	1,1	1,4	25	0,5
Durchschn.	15,1 (147)	10,3 (147)	4,9 (147)	2,2 (12)	162 (115)	0,8 (16)
Äpfel Maximum	19,0	14,2	6,9	2,3	450	1,0
(eßbarer Anteil) Minimum	11,5	6,2	1,4	1,5	20	0,4
Durchschn.	15,2 (80)	10,8 (80)	4,4 (80)	2,0 (5)	93 (75)	0,6 (9)
Birnen Maximum	21,9	12,6	9,9	—	47	—
(ganz) Minimum	14,6	7,3	12,6	—	10	—
Durchschn.	17,9 (22)	10,3 (22)	7,6 (22)	—	23 (23)	—
Birnen Maximum	20,2	12,8	9,7	1,8	42	0,7
(eßbarer Anteil) Minimum	13,5	7,8	5,2	1,7	13	0,3
Durchschn.	17,1 (23)	10,5 (23)	6,6 (23)	1,8 (3)	26 (25)	0,6 (3)

(Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Anzahl der untersuchten Proben.)

¹⁾ Analyst 59, 231 (1934).

Zur Ermittlung des Fruchtgehaltes von Marmeladen, Gelees usw. eignet sich nach Angabe der Verfasser die zuckerfreie Trockenmasse.

C. L. Hinton¹⁾ empfiehlt, den Fruchtgehalt in Marmeladen, Gelees usw. mit Hilfe der Bleifällung zu ermitteln. Zur Beurteilung eignet sich die sogenannte Bleizahl, unter der man die Anzahl *ccm* 2%iger Bleiacetatlösung zu verstehen hat, die gerade von 10 g Gelee gefällt werden. Die Bestimmung der Bleizahl wird nach folgender Methode vorgenommen: In einem 500 *ccm*-Meßkolben werden 50 g Gelee aufgelöst und mit 100 *ccm* 2%iger Bleiacetatlösung versetzt. Dann füllt man auf 500 *ccm* auf, filtriert, erhitzt 100 *ccm* des Filtrates zum Sieden und titriert den Bleiüberschuß unter Verwendung von Gerbsäure als Indikator mittels einer 1%igen Ammoniummolybdatlösung zurück. Als Blindversuch titriert man gleichzeitig 20 *ccm* der mit Wasser verdünnten Bleiacetatlösung. Blei- und Molybdatlösung müssen aufeinander eingestellt sein. Der Fruchtgehalt errechnet sich dann nach folgender Gleichung:

$$F = \frac{100a(1 - 6,5)}{A_1(L_1 - 6,5)}$$

A_1 ist der Gesamtsäuregehalt der betreffenden Frucht, L_1 ist die Bleizahl der betreffenden Frucht berechnet auf 0,1 g Säure. A_1 und L_1 werden nachstehender Tabelle entnommen. a ist der gefundene Säuregehalt in %, l ist die für 0,1 g Säure gefundene Bleizahl.

		Frucht									
		Stachelbeeren	Erdbeeren	Himbeeren	Johannisbeeren (rot)	Johannisbeeren (schwarz)	Äpfel	Pflaumen	Reine-Clauden	Brombeeren	Aprikosen
Gesamtsäure als Citronensäure . . %	Max.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Mittel	2,44	1,31	2,02	2,81	3,92	1,33	2,14	1,77	1,51	1,72
Bleizahl für 0,1 g Säure. ccm	Max.	11,7	13,3	14,3	14,3	14,4	7,4	7,6	5,9	10,2	11,0
	Min.	9,5	10,5	12,1	12,0	12,2	6,3	2,5	5,5	8,1	9,6
	Mittel	10,4	12,4	13,3	13,4	13,5	7,1	4,8	5,7	9,2	10,3

R. Strohecker.

Untersuchung von Honig. Die Bestimmung der Aminosäuren und ähnlicher Verbindungen im Honig kann mittels der Ninhydrinreaktion²⁾ wegen der störenden Einflüsse des Zuckers nach R. E. Lothrop und S. I. Gertler³⁾ erst dann vorgenommen werden, wenn man Amino-

¹⁾ Analyst 59, 248 (1934). — ²⁾ H. Riffart, Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 44, 225 (1922); vergl. diese Ztschrft. 73, 240 (1928). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 103 (1933).

verbindungen vorher von den reduzierenden Zuckern durch Neubergs Reagens¹⁾ abgetrennt hat. Im einzelnen wird folgender Arbeitsgang empfohlen: 25 g proteinfreier Honig werden in 25 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit 200 ccm 95%igem Alkohol versetzt. Durch anteilweisen Zusatz von je 1 ccm n-Natriumcarbonatlösung und 1 ccm n-Mercuriacetatlösung fällt man die Aminosäureverbindungen aus. Nach dem Zusatz wird mit Bromthymolblaupapier die Reaktion der Lösung festgestellt. Reagiert die Lösung sauer, so setzt man noch 1 ccm Sodalösung zu. Man fährt dann mit dem abwechselnden Zusatz von Sodalösung und Quecksilberlösung so lange fort, bis der Niederschlag eine gelbe oder orange Farbe annimmt und sich absetzt. Die Lösung soll schwach alkalisch reagieren. Der Niederschlag wird dann abzentrifugiert und mehrmals mit 80%igem Alkohol gewaschen. Der Rückstand wird hierauf in 50 ccm Wasser verteilt und mit 5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Unter Erwärmen im siedenden Wasserbad leitet man nun 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein. Jetzt wird zentrifugiert und durch ein 7 ccm-Filter gegossen. Der Rückstand wird nochmals wie oben mit Salzsäure und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wird wieder abzentrifugiert, mit Wasser (2 × 20 ccm) und 1 Tropfen Salzsäure aufgenommen und nochmals zentrifugiert. Das Filtrat und die vereinigten Waschwasser werden im Vakuum auf 15 ccm eingedampft. Die Lösung wird dann mit Phenolphthalein versetzt (2 Tropfen) und tropfenweise mittels verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht. Dann wird mit sehr dünner Salzsäure versetzt, bis die Lösung gegen Bromthymolblaupapier neutral reagiert. Man bringt dann auf 25 ccm und bestimmt in 2 ccm (= 2 g Honig) den Aminosäurestickstoff nach der Ninhydrin-Methode¹⁾ unter Verwendung von Asparaginsäure als Standardlösung.

Die von F. Gothe²⁾ zuerst angegebene Diastasebestimmung in Honig haben H. A. Schuette und R. J. Pauly³⁾ etwas abgeändert: 10 g Honig werden in 70 ccm ausgekochtem Wasser gelöst, mit 0,05 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein (2 Tropfen einer 1%igen Lösung) neutralisiert, so daß die Rotfärbung mindestens 1 Minute bestehen bleibt, und dann mit 6 ccm 0,02 n-Salzsäure versetzt, wodurch die Lösung auf einen p_H -Wert von etwa 4,8–5,5 gebracht wird. Man ergänzt dann mit Wasser auf 100 ccm und bestimmt den p_H -Wert mittels der Chinchydronelektrode. Nach dem Ergebnis dieser Prüfung wählt man die entsprechende Pufferlösung aus, um damit den p_H -Wert auf 5,26–5,30 einzustellen. Hierauf füllt man zehn Reagensröhrchen mit den in der Tabelle S. 58 angegebenen Mischungen.

Die Pufferstärkelösung besteht aus 5 ccm löslicher Stärkelösung, 0,5 ccm 0,1 n-NaCl-Lösung und 2 ccm der 0,067 m-Lösung eines Phosphatpuffers, der entsprechend dem Ergebnis der p_H -Messung ausge-

¹⁾ C. Neuberg und J. Kerb, Biochem. Ztschrift, 40, 498 (1912); vergl. diese Ztschrift, 53, 659 (1914). — ²⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 28, 286 (1914); vergl. diese Ztschrift, 75, 432 (1928). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 53 (1933).

wählt wird. Der gut gemischte Inhalt der Röhren wird 1 Stunde bei 45—47° gehalten, wobei alle 10 Minuten umgeschüttelt wird. Dann wird abgekühlt, mit 1 Tropfen Jodlösung versetzt und die Färbung notiert; mitunter ist der Zusatz von einem weiteren Tropfen Jodlösung notwendig. Man wählt als Basis für die Diastasezahl das Rohr aus, dessen Inhalt deutlich purpur gefärbt ist und auf Zusatz des zweiten Tropfens Jodlösung in Rot übergeht.

Nr. des Rohres	Honiglösung (10%ig) ccm	Puffer-Stärke- lösung ccm	Wasser ccm	Diastase- zahl
1	8,0	7,5	0,5	6
2	7,0	7,5	1,5	7
3	5,5	7,5	3,0	9
4	4,5	7,5	4,0	11
5	3,6	7,5	4,9	14
6	2,8	7,5	5,7	18
7	2,2	7,5	6,3	23
8	1,7	7,5	6,8	29
9	1,3	7,5	7,2	39
10	1,0	7,5	7,5	50

Mit den kolloidalen Bestandteilen des Honigs und ihrem Einfluß auf die Eigenschaften des Honigs und seinen Handelswert haben sich H. S. Paine, S. I. Gertler und R. E. Lothrop¹⁾ befaßt. Sie behandeln in ihrer eingehenden Arbeit folgende Kapitel: 1. Annähernde quantitative Bestimmung der Honigkolloide durch Ultrafiltration, 2. Kolloidgehalt und Farbintensität, 3. Chemische Zusammensetzung der Honigkolloide, 4. Anorganische Bestandteile, 5. Einfluß der Kolloide auf die Honigfarbe, 6. Einfluß der Kolloide auf die Oberflächenspannung des Honigs, 7. Zusammenhang zwischen kolloidalen Bestandteilen und Durchsichtigkeit des Honigs, 8. Einfluß der Kolloide auf die Viscosität, 9. Zusammenhang zwischen Kolloiden und chemischer Zusammensetzung, sowie chemischem Verhalten des Honigs und schließlich 10. den Einfluß der Ultrafiltration auf den Dextringehalt des Honigs. Die Verfasser glauben, daß durch Entfernung der Kolloide aus dem Honig die Eigenschaften des Produktes verbessert werden.

R. Strohecker.

Kritische Untersuchungen über die Abhängigkeit der Viscosität verdünnter Lösungen von Kassawamehl und anderer Stärkerten von der Art ihrer Herstellung hat G. G. Pierson²⁾ veröffentlicht. Es muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

H. Brückner.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 26, 73 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 183 (1934).

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft
" bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. W. Dehio. H. Brückner.

Bestimmung einzelner Pflanzenbestandteile. Eine Methode zur Kohlenhydratbestimmung in Blättern bringen R. H. Dastur und K. M. Samant¹⁾. Durch Modifikation der Methode von O. Folin und H. Wu²⁾ bzw. E. G. B. Calvert³⁾ zur Bestimmung von Zucker in Blut zwecks Verwendung bei Blättern konnten mehrere Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Die Blattextrakte enthalten ein Gemisch von Rohrzucker und einfachen Zuckern, aber meist keine Maltose. Die Hexosen wurden colorimetrisch bestimmt, indem 2 *ccm* der zu untersuchenden Zuckerlösung mit 2 *ccm* alkalischer Kupfersulfatlösung und 2 *ccm* Phosphormolybdänsäurelösung versetzt wurden; die Blaufärbung wurde mit einer gleichbehandelten Glucoselösung bekannten Gehaltes verglichen. So konnten reduzierende Zucker bis zu einer Genauigkeit von 0,001% bestimmt werden. (Alkalische Kupferlösung: 7 g Na_2CO_3 (wasserfrei) in 200 *ccm* Wasser lösen, 13,125 g Weinsäure auflösen, dazu 7,824 g krystallisiertes Kupfersulfat ohne Erhitzen lösen, auf 1 l auffüllen, dunkel aufbewahren; Phosphormolybdänsäurelösung: 35 g Molybdänsäure in 200 *ccm* 10%iger Natronlauge lösen, 200 *ccm* Wasser zufügen, kochen, bis kein Ammoniak mehr nachweisbar ist, etwa 1 Stde. kühlen, auf 350 *ccm* auffüllen, 125 *ccm* 85%ige Phosphormolybdänsäure zugeben und auf 500 *ccm* auffüllen.) Bei der Durchführung der Reaktion wird nach Zugabe der Kupfersulfatlösung 6 Minuten im kochenden Wasserbad erhitzt, dann sofort Phosphormolybdänsäure zugegeben, 1 Minute gekühlt und innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde colorimetriert. Zur Bestimmung des Rohrzuckers wurde mit 10%iger Citronensäure behandelt und dann colorimetriert, wobei das Citrat aber die Farbintensität herabsetzt. Auch zur Bestimmung der Stärke wird eine Methode angegeben: Erst Hydrolyse mit Takadiastase, dann Hydrolyse der Maltose mit 10%iger Schwefelsäure zu Dextrose. Die Blaufärbung ändert sich beim Verdünnen mit Wasser nicht proportional, was beim Colorimetrieren zu beachten ist.

Berichte über die Prüfung der Blütenextrakte bringen H. Walbaum und A. Rosenthal⁴⁾. Die Blütenextraktindustrie, hauptsächlich in Frankreich heimisch, bediente sich früher der Enfleurage, also der Absorption an festen Fetten, heute mehr der Extraktion mittels Petroläthers, und letzteres Verfahren ist vorzuziehen, weil sich der Petroläther leichter vom Öl trennt, als die Fette, welche leicht ranzigen Beigeruch zurücklassen. Da die früher allgemein übliche Art, nur nach dem Geruch eine Ware zu beurteilen, unsichere Resultate gibt, ist man bemüht, physikalische und chemische Konstanten zur Kritik heranzuziehen.

¹⁾ Indian Journ. agr. Sci. 3, 460 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, 11, 2429 (1933). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. 35, 227 (1918); vergl. diese Ztschrft. 66, 208 (1925). — ³⁾ Biochem. Journ. 18, 839 (1925). — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 124, 67 (1930).

Die Geruchsprüfung findet statt durch Aufgießen weniger Tropfen einer 2%igen Lösung des Blütenextraktes in Alkohol auf Fließpapier, Abdunstenlassen und Geruchsprobe — so läßt sich mehr Qualität, wie Quantität feststellen. Da spezifisches Gewicht, Drehung der Polarisations-ebene und Brechungsexponent nur selten in Frage kommen, werden zunächst Verseifungszahl, Erstarrungspunkt, Säurezahl und Esterzahl ermittelt; in einzelnen Fällen gibt das spezifische Gewicht einen Anhalt für die Reinheit. Auch die Löslichkeit in verdünntem Alkohol ist zu berücksichtigen.

Als Verfälschungs-Verdünnungsmittel kommt Phthalsäurediäthylester in Betracht; aus demselben kann durch Verseifen mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge ein Niederschlag erhalten werden, der abgesaugt, bei 110° C getrocknet und dann gewogen wird. Multipliziert man die gefundene Zahl mit 0,917 so erhält man die entsprechende Menge Phthalsäurediäthylester. Der Verfasser beschreibt einen besonders konstruierten Rückflußdestillator, mit dem sich das ätherische Öl von den Begleitstoffen Harz, Wachs, Paraffinen und den Fetten trennen läßt.

Eine neue Methode und einen neuen Apparat zur quantitativen Bestimmung von Chlorophyll beschreibt R. E. Oltman¹⁾: Zwischen eine elektrische Lampe, die von einer Batterie gespeist wird und deren Lichtintensität durch einen Widerstand verändert werden kann, und eine photoelektrische Zelle, die mit einem Milliampèremeter in Verbindung steht, wird eine Küvette mit der zu colorimetrierenden Chlorophyll-Lösung gebracht. Vor die Küvette ist noch ein Rotfilter mit einer Durchlässigkeit von etwa 5600—7000 Å geschaltet. Zur Herstellung der zu colorimetrierenden Extrakte schneidet man die Blätter klein, trocknet sie bei 37° C in einem elektrischen Ofen, pulvert und trocknet weitere 3—4 Tage, extrahiert 0,5 g des trocknen Pulvers im Soxhletapparat mit einem Gemisch von Äther und Aceton (1:1) etwa 24 Stunden lang, indem man das Extraktionsmittel im Wasserbad auf 50° C hält. Man wäscht nun im Scheidetrichter das Aceton mit Wasser, die Äthocyane und Flavone mit 1%iger Sodalösung weg und wäscht anschließend abmals mit Wasser, läßt dann mit 10 ccm gesättigter methylalkoholischer Kalilauge 24 Stunden auf Eis stehen, wobei das Kaliumchlorophyllin ausfällt, während Carotin und Xanthophyll in Lösung bleiben, trennt dann die Substanzen mit Wasser, schüttelt die Kaliumchlorophyllinlösung mit Äther aus, bringt auf 100 ccm und colorimetriert.

Über die quantitative Bestimmung von Cumarin in Pflanzenmaterial haben I. J. Duncan und R. B. Dustman²⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Zuerst wurde nach der Methode von E. Obermayer³⁾ gearbeitet, also das lufttrockne Material zuerst mit Äther extrahiert, nach Verjagen des Äthers das Extrakt mit 25%iger Chlorcalciumlösung übergossen und das Cumarin abdestilliert. Die Endtemperatur soll bei der Destillation 179—180° C sein. Schon bei dem

¹⁾ Plant. Physiol 8, 321 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 915 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 210 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrift. 52, 172 (1913).

Studium der Ätherextraktionsdauer wurde festgestellt, wie groß der Einfluß dieses Teils der Bestimmung ist, daß die völlige Entziehung des Cumariningehaltes erst nach 120stündigem Extrahieren zu erreichen ist, daß dabei aber nur durch öfteres Wechseln des Extraktionskolbens starke Verluste vermieden werden können, die durch Zersetzung des so lange der hohen Temperatur ausgesetzten Cumarins entstehen. Man ist deshalb zur Dampfdestillation übergegangen, d. h. man hat das ziemlich feingepulverte (1 mm Sieb) Material in einem Kolben aus Pyrexglas, der mit Dampfzuführungsrohr, Kjeldahlaufsatz, Allihnkühler und Saugkolbenvorlage für Vakuumdestillation ausgerüstet ist, zuerst bei normalem Druck mit 80 ccm Wasser übergossen, die Lösung ins Kochen gebracht und dann bald mit entsprechender Vorsicht den Druck gemindert, so daß bei 140 mm Hg.-Druck 59° C Destillationstemperatur herrschte. Man wärmt nun zuerst mittels Dampfstroms an, später wird bis zur Trockne im Vakuum von 140 mm destilliert. Man setzt von neuem 80 ccm Wasser zu, destilliert wieder zur Trockne und führt so vier Destillationen aus. Die Destillate werden einzeln aufgefüllt und mit Permanganat titriert, nachdem man mittels Bleiacetats mitübergegangene Nichtcumarinsubstanzen, die gleichfalls KMnO_4 reduzieren würden, ausgefällt hat. Es zeigte sich, daß bei niedriger Temperatur mehr Nichtcumarinsubstanzen übergehen, als bei höherer Temperatur. Cumarin wird durch die Bleibehandlung nicht angegriffen. Für praktische Zwecke wird man vier Destillationen ausführen, dabei wird man 95% des Cumarins erfassen, 5% werden zurückbleiben. Titriert man nun ohne Bleiacetatfällung, so werden die mittitrierten Nichtcumarinsubstanzen den Fehlbetrag etwa ausgleichen; für genaue Bestimmungen destilliert man öfter und fällt das Nichtcumarin mit Bleiacetat aus. Jenseits der siebten Destillation wurde kein Cumarin, wohl aber Nichtcumarin gefunden. Die Dampfdestillationsmethode ist der Ätherextraktionsmethode überlegen.

K. Fresenius.

Für eine Schnellanalyse von Tonen und Schamotten wird von S. S. Schukowskaja und S. T. Baljuk¹⁾ eine Methode angegeben, welche die Analyse so abkürzt, daß dieselbe in 1–2 Tagen erledigt werden kann, ohne daß sie dabei an Genauigkeit einbüßt. Die Trennung des Titans vom Aluminium wird dabei im salzsauren Filtrat der Eisenfällung mit Kupferron ausgeführt, denn wenn auch die von R. Berg²⁾ angegebene Methode bei reinen Salzen gute Werte gibt, so steht die Fällung mit Kupferron in diesem Fall ihr an Genauigkeit nicht nach und entspricht den Anforderungen, die an eine technische Analyse gestellt werden.

Zuerst wird die Substanz mit Soda oder Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze gelöst und die Kieselsäure wie gewöhnlich bestimmt. Im Filtrat der Kieselsäurefällung werden die Sesquioxide ebenfalls wie gewöhnlich gefällt, darauf in Salzsäure gelöst und zuerst das Eisen mit o-Oxychinolin gefällt. Dazu wird die salzsaure Lösung mit 5 g Weinsäure versetzt und mit Ammoniak gegen Phenolphthalein neu-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 485 (1934). — ²⁾ Diese Ztschrft. 71, 369 (1927).

tralisiert. Dann säuert man mit Essigsäure an — auf 100 *ccm* 4 *ccm* Essigsäure — setzt 1 *g* krystallisiertes Ammonacetat zu und gießt langsam 6—7 *ccm* 1½%iger salzsaurer Oxychinolinlösung hinzu. Der Niederschlag wird nach 1 Stunde abfiltriert und mit einer 1%igen Natriumacetatlösung, die 0,2% Natriumtartrat (keine Weinsäure) enthält, ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem Meßkolben von 250 *ccm* gesammelt, der Eisenniederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach Zusatz von 3 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) mit 0,2 *n*-Bromatbromidlösung gegen Indigokarmin titriert. Nach der Bromierung werden 5 *ccm* 10%iger Kaliumjodidlösung zugesetzt; nun wird das freigewordene Jod mit 0,1 *n*-Thiosulfatlösung titriert.

Die Bestimmung des Titans wird in 100 *ccm* des Filtrats der Eisenfällung vorgenommen. In dieser salzsauren Lösung wird das Titan mit 1%iger wäßriger Kupferronlösung in üblicher Weise gefällt, der Niederschlag gegläht und als Titanioxyd berechnet.

Die Bestimmung des Aluminiums wird in 50 *ccm* des Filtrats der Eisenfällung durch Fällung mit 0,2%iger Oxychinolinlösung nach Neutralisation mit Ammoniak ausgeführt. Der Aluminium-Oxychinolinniederschlag wird so lange mit heißem Wasser, welches 3% Ammoniak und 1% Chlorammonium enthält, ausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft, und dann in Salzsäure (1:1) gelöst; nach dem Verdünnen mit Wasser wird wie bei der Eisenbestimmung, jedoch ohne Zugabe von Phosphorsäure, titriert.

Calcium wird nach der Oxalat-Methode volumetrisch bestimmt. Magnesium wird im Filtrat der Calciumfällung in alkalischer Lösung mit salzsaurer Oxychinolinlösung gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen ebenfalls in Salzsäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird wie bei der Aluminiumbestimmung titriert.

Zur Ausführung der Analyse werden eine frisch bereitete 1%ige wäßrige Kupferronlösung und eine 1½%ige salzsaure o-Oxychinolinlösung [15 *g* Oxychinolin werden in 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) gelöst und mit Wasser auf 1 *l* aufgefüllt] benötigt.

W. Dehio.

Eine graphische Darstellung der Bestimmungen von CaO und SiO₂ in Kalksteinen gibt W. A. Issjemin¹⁾, die insofern von Interesse ist, als sich in jahrelangen Untersuchungen herausgestellt hat, daß der Gehalt an CaO eng verbunden ist mit dem Gehalt an SiO₂, und zwar in umgekehrter Proportionalität, d. h. einem erhöhten Gehalt an SiO₂ in den Kalksteinen steht ein geringerer Gehalt an CaO gegenüber und umgekehrt. Die Tabellen und die graphische Darstellung sind nach den Ergebnissen von etwa 1000 Analysen zusammengestellt. W. Dehio.

Eine konduktometrische Methode zur Chlorbestimmung in den Abgasen der Weißkalkfabrikation hat S. W. Ogur²⁾ ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß Chlor von Ammoniak schnell und vollständig nach der Gleichung $3 \text{Cl}_2 + 8 \text{NH}_4\text{OH} = 6 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ absorbiert

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 489 (1934). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 510 (1934).

wird und eine wäßrige Ammoniaklösung infolge der geringen Dissoziation des Ammoniaks den elektrischen Strom nur in geringem Maß leitet, während das stark dissoziierte Chlorammonium die Leitfähigkeit erhöht. Man leitet 2 l Luft, die etwa 0,7 Vol.-% Chlor enthalten, durch eine mit etwa 0,1 n-Ammoniaklösung beschickte Waschflasche, indem man die Luft durch eine feinporige Platte in die Absorptionslösung eintreten läßt. Dann gibt man die Flüssigkeit in einen Meßkolben, füllt mit Ammoniaklösung zur Marke auf und mißt die Leitfähigkeit. Zum Vergleich benutzt man dieselbe Menge Ammoniaklösung, der man so lange 0,5 n-Salzsäure zusetzt, bis sie die gleiche Leitfähigkeit aufweist, und berechnet daraus den Chlorgehalt der Luft.

W. Dehio.

Zur schnellen Analyse von Zementen gibt M. I. Saitsewa¹⁾ einen Analysengang an, nach welchem SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , SO_3 , MgO und der Glühverlust bestimmt werden. Dabei wird die ganze Analyse, außer dem Glühverlust, in einer Einwage ausgeführt. Es wird 1 g Zement eingewogen, mit 1 g Ammonnitrat oder Ammonchlorid (je nach der später zu verwendenden Säure) gemischt und mit 10 ccm konz. Säure auf dem Wasserbad erwärmt. Bei Verwendung von Salzsäure erwärmt man 5 bis 10 Minuten, verdünnt dann mit 40–50 ccm heißem Wasser, läßt die ausfallende Kieselsäure sich absetzen und filtriert nun in einen Meßkolben von 250 ccm. Der Niederschlag der gefällten Kieselsäure wird hierauf gegläht und gewogen. Nach dem Auffüllen werden zur Bestimmung der Sesquioxide 50 ccm des Filtrats mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert und die Oxyde wie üblich gefällt.

Sulfate. Weitere 50 ccm des ersten Filtrats werden mit 1 g Ammoncarbonat versetzt; der Niederschlag, der die Hydroxyde von Eisen und Aluminium nebst Calciumcarbonat enthält, wird abfiltriert und ausgewaschen; im Filtrat werden die Sulfate wie üblich mit Bariumchlorid gefällt.

Calciumoxyd wird im angesäuerten Filtrat der Fällung der Sesquioxide als Oxalat gefällt, dann erst wird die Lösung mit Ammoniak alkalisiert und der Niederschlag nach dem Auswaschen gegläht und gewogen.

Magnesium. Das Filtrat der Calciumfällung wird auf 70–100 ccm eingeeengt, mit Formalin auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Lauge gegen Phenolphthalein bis zur Rotfärbung, unter Vermeidung eines Überschlusses, alkalisiert und weiter mehrmals bis zur völligen Bindung des Ammoniaks mit Formalin behandelt. Das dabei ausfallende Magnesiumhydroxyd wird abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur Entfernung der Lauge gewaschen, gegläht und gewogen.

Eisenoxyd, wird colorimetrisch bestimmt; dazu dienen:

1. eine Eisenchloridlösung, die 0,002 g Fe_2O_3 im ccm enthält,
2. eine Rhodanammmonlösung (10 g im Liter) und
3. eine Verdünnungsflüssigkeit, die 40 ccm konz. Salzsäure und 4 g Ammonchlorid im Liter enthält.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 492 (1934).

Zur Bestimmung dienen zwei Präparatengläser zu 150 *ccm* und zum Umrühren Glasstäbe, deren eines Ende zu einem flachen Ring umgebogen ist. In das eine Glas gibt man 50 *ccm* des Filtrats der Kiesel-säurefällung, darauf in beide Gläser je 5 *ccm* der 1%igen Rhodanammolösung und bringt den Inhalt beider Gläser mit der salzsauren Chlorammonlösung auf das gleiche Volumen. Aus einer Mikrobürette wird dann so lange die gestellte Eisenchloridlösung unter ständigem Durchmischen zur Vergleichslösung tropfenweise zugegeben, bis Farbgleichheit entsteht.

Der Glühverlust wird durch Glühen von 1 *g* Substanz ermittelt.

Eine weitere Schnellmethode zur Eisenoxydbestimmung in Portlandzement gibt A. Filosofov¹⁾. Man mischt 5 *g* der gepulverten und gesiebten Probe mit 5 *g* Chlornatrium, gibt 500 *ccm* Salzsäure, die 5–6% Chlorwasserstoffsäure enthält, und dann 2–3 *ccm* konz. Salpetersäure dazu und rührt gut durch, während man auf einer Asbestplatte erwärmt, bis alle festen Teile zerlegt sind. Hierauf kühlt man ab und gießt alles in einen Meßkolben zu 1 *l*, füllt auf und pipettiert 100 *ccm* der über dem Ungelösten befindlichen Flüssigkeit ab, befreit sie vom Chlor durch Zugabe von Ammoniak bis zur Entstehung einer Fällung, löst diese in 20 *ccm* n-Salzsäure, leitet 10 Minuten lang CO₂ durch und titriert, nach Zugabe von 2 *g* Kaliumjodid, das Jod mit 0,01 n-Thiosulfatlösung. Man führt die Bestimmung in 4–5 Proben aus, bis man drei übereinstimmende Resultate erhält.

Die Thiosulfatlösung stellt man entweder gegen 0,01 n-Permanganat- oder gegen 0,01 n-Ferrisulfatlösung ein.

Die angegebenen Resultate zeigen bei Parallelversuchen aus verschiedenen Einwägen Abweichungen von 0,07%. W. Dehio.

Zur Bestimmung von freien Metallteilchen in Staub usw. neben Salzen und Oxyden der gleichen Metalle kann man nach T. J. Ward²⁾ wie folgt verfahren. Die Staubprobe wird zwecks Entfernung von Fett-Teilchen 3mal mit Äther ausgeschüttelt und jeweils mit Alkohol nachgewaschen; weitere störende organische Verunreinigungen lassen sich durch Behandeln der Probe mit einer 1%igen Natronlauge und Nachwaschen mit Wasser entfernen.

Daraufhin werden die Staubeilchen auf einem Mikroskopiergläschen mit einer 1%igen Silbernitratlösung angefeuchtet und nach Verlauf weniger Minuten unter schwacher Vergrößerung beobachtet. Metallteilchen zeigen daraufhin einen Silberspiegel und können durch Auszählen auch annähernd quantitativ bestimmt werden.

Diese Methode wurde geeignet befunden bei folgenden Metallen: Kupfer, Quecksilber, Wismut, Blei, Zinn, Aluminium und Zink.

H. Brückner.

Für den Nachweis von Fluor in gläsernen Gerätschaften hat E. Baroni³⁾ auf folgende Möglichkeiten aufmerksam gemacht. Zur

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 494 (1934). — ²⁾ Analyst 58, 28 (1933). — ³⁾ Giorn. Farm. Chim. Sci. affini 82, 277 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3166 (1933).

qualitativen Prüfung von Ampullen glüht man deren Boden aus und läßt daraufhin längs der Wandung 1 Tropfen Methylrotlösung herablaufen. Bei dessen Berührung mit den sauren Fluorverbindungen tritt zunächst eine Rotfärbung ein, während an der zuvor erhitzten Stelle die alkalischen Elemente des Glases wieder einen Umschlag nach Gelb bewirken.

Glaskolben und ähnliche Geräte werden zu zwei Drittel ihres Fassungsvermögens mit einer 0,15%igen Bariumchloridlösung gefüllt in einem Autoklaven 1 Stunde lang auf 134° erhitzt. Darauf dampft man die Lösung in einer Porzellanschale über einer freien Flamme und zum Schluß auf einem Wasserbad zur Trockne ein und nimmt den Rückstand mit 3 ccm eines Gemisches von 10 ccm Wasser, 20 Tropfen konz. Salzsäure und 5 Tropfen Zirkon-Alizarinreagens auf. Ein Umschlag der Rosafärbung nach Gelb zeigt die Anwesenheit von Fluorverbindungen an.

H. Brückner.

Ein Gerät zur laufenden elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in einer technischen Natronlauge hat A. S. Smith¹⁾ beschrieben. Dieses wurde in der dem Bureau of Mines gehörenden Anlage zur Gewinnung von Helium aus Naturgas in Amarillo aufgestellt, in der das Gas zunächst durch eine Wäsche mit Natronlauge von seinem Gehalt an Kohlensäure befreit wird. Um den Erschöpfungspunkt der Lauge genau bestimmen zu können, wird laufend das Verhältnis Natriumcarbonat zu Natronlauge mit diesem Meßgerät durch elektrometrische Leitfähigkeitsmessung auf $\pm 2\%$ genau ermittelt.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

Mikrochemie²⁾. Auf Heilmittel bezügliche Nachweise und Bestimmungen.

Die jodometrische Mikrobestimmung des Wismuts in pharmazeutischen Präparaten von Johann Straub und Eugen Mihalovits³⁾ beruht auf der mikrogravimetrischen Methode von R. Strebinger und W. Zins⁴⁾ und dem Verfahren von Johann Straub⁵⁾. 0,05 g des Bi-Präparates werden in einer kleinen Porzellanschale mit flachem Boden verascht, der kohlige Rückstand wird nach dem Abkühlen mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure durchtränkt und nach dem Trocknen geglüht⁶⁾. Die Lösung des Rückstandes in wenig warmer, verdünnter Salpetersäure wird in einen 50 ccm-Meßkolben gebracht und

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 217 (1934). — ²⁾ Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 11/12 des vorigen Bandes. Vergl. diese Ztschrft. 101, 449 (1935). — ³⁾ Pharm. Zentralhalle 74, 685 (1933). — ⁴⁾ Mikrochemie 5, 166 (1927); vergl. diese Ztschrft. 72, 412 (1927). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. 76, 108 (1929); siehe auch L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. 28, I, 494 (1915); vergl. diese Ztschrft. 61, 73 (1922). — ⁶⁾ J. Bodnár und Anton Karell, Biochem. Ztschrft. 199, 29 (1928).

nach Erkalten aufgefüllt. In 5 *ccm* (= 0,005 *g*) Präparat der sehr schwach sauren¹⁾ Bi-Lösung wird das Wismut genau nach dem Verfahren von J. Straub²⁾ bestimmt. — Veraschung von in Öl suspendierten Präparaten: Vom Präparat bringt man 1 *ccm* mittels Rekordspritze auf ein Filtrierpapier (im Trichter) und gießt allmählich 40–50 *ccm* Äther nach. Der ölarme Rückstand wird samt Papier verascht; die Lösung der Asche in wenig verdünnter warmer Salpetersäure bringt man in einen 50 *ccm*-Meßkolben und füllt auf. Zur Bestimmung (wie vorher) werden 5 *ccm* (= 0,5 *ccm* Präparat) verwendet. Der Bi-Gehalt der Ölpräparate wird in *mg/ccm* ausgedrückt (Tabelle im Original).

Zum Nachweis von Schlafmitteln bei Vergiftungen im Schmelzpunkts- und Sublimationsapparat von J. Deininger³⁾ werden die Ausschüttlungsrückstände in wenig heißem Wasser aufgenommen; die Lösung wird in einem Krystallisierschälchen (2–4 *mm* hoch) oder auf einem Hohlsliffobjektträger auf dem Wasserbad eingetrocknet, in die Heizkammer des Apparates gegeben und mit einem dünnen, einseitig durch Glassplitter gestützten Objektträger bedeckt. Kühlung mit wassergefülltem Krystallisierschälchen, bei mikroskopischer Betrachtung durch feuchtes Filtrierpapier mit Lochausschnitt. Man erhitzt langsam. Objektträger mit Mikrosublimat ist sofort für die Mikro-F.P.-Bestimmung⁴⁾ verwendbar. F.P.-Bestimmung von Arzneimitteln kann ohne Vortrocknung erfolgen. Der Apparat eignet sich auch für Tablettenuntersuchung nach L. Kofler und W. Dernbach⁵⁾.

Den Veronalnachweis führen C. Strzyzowski und L. Déverin⁶⁾ noch mit rund 0,0005 *g* Veronal wie folgt: Man löst etwa 5 *mg* des fraglichen Krystallrückstandes in 1 *ccm* Wasser, bringt davon 0,1–0,25 *ccm* in eine peinlichst saubere Proberöhre von 80(90) × 6(8) *mm* und setzt 0,1–0,25 *ccm* frischbereiteter 5%iger ammoniakalischer AgNO₃-Lösung zu⁷⁾. Das Probierglas wird in kochendes Wasser gestellt. Sobald eine weiße Fällung entsteht, kühlt man ab und mikroskopiert mit Ok. 4, Obj. 7: Oktaeder, ähnlich dem Ca-Oxalat im Harn (Mikrophotogramm im Original). Durch Fällung mit demselben Reagens in der Kälte gewinnt man aus stärkeren Veronallösungen Prismen⁸⁾. L. Déverin krystallographierte beide Krystallformen mittels Polarisationsmikroskops (Einzelheiten im Original). — Dial (Diallylbarbitursäure): Überschiebt man in einem Probierglas (wie oben) 0,25 *ccm* obiger ammoniakalischer AgNO₃-Lösung mit 0,25 *ccm* Diallösung (1:500), so entsteht eine Trübungszone. Man rührt um und stellt wie beim Veronal-Nachweis in kochendes Wasser. Die eintretende flockige Fällung zeigt unter dem Mikroskop

¹⁾ Bei stärkerer Acidität wird mit Na-Acetat (Methylorange) abgestumpft. — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Pharm. Ztg. 78, 362 (1933); vergl. diese Ztschrft. 99, 361 (1934). — ⁴⁾ F.P. = Fusionspunkt (Schmelzpunkt). — ⁵⁾ Mikrochemie 9, 349 (1931); vergl. diese Ztschrft. 99, 361 (1934). — ⁶⁾ Helv. Chimica Acta 16, 1288 (1933). — ⁷⁾ Man löst 0,5 *g* AgNO₃ in 8 *ccm* Wasser, setzt die zur Wiederauflösung des Niederschlages genau hinreichende NH₄OH-Menge zu und ergänzt mit Wasser auf 10 *ccm*. — ⁸⁾ L. van Itallie und A. L. W. E. van der Veen, Journ. de Pharm. et de Chim. [7] 20, 337 (1919); Pharm. Weekbl. 56, 1112 (1919); vergl. diese Ztschrft. 91, 53 (1933).

(Ok. 4, Obj. 7) vereinzelte oder gehäufte und in Doppelfächern angeordnete Nadeln (Mikrophotogramm im Original). L. Déverin hat auch sie kristallographiert (Einzelheiten und Skizzen im Original). So sind beide Schlafmittel auch nebeneinander nachweisbar.

F. Amelink¹⁾ bearbeitete den mikrochemischen Nachweis einiger Alkaloide²⁾: A. Pantocain Meister-Lucius (salzsaures p-Butylaminobenzoyl-dimethylaminoäthanol). 1. Eine saure oder neutrale Lösung von $\text{AuCl}_3 + \text{NaBr}$ gibt einen reichlichen, braunen Niederschlag blattartig verwachsener Prismen in Rosettenform, 30–150 μ , mit schwacher Doppelbrechung. Noch in 0,1%iger Lösung. 2. Mit K_4FeCy_6 entstehen in 1%iger neutraler Lösung in der Kälte dünne, vierkantige, plattenförmige Krystalle, oft in Grüppchen, 50–150 μ . Nach Erwärmen viele derbe Prismen, an den Enden schief abgeschnitten, 130–300 μ , mit starken Ätzfiguren, stark doppelbrechend und schief auslöschend. Bis zu 0,2%iger Lösung. 3. K_3FeCy_6 . Neutral: Schon in der Kälte direkt stark doppelbrechende Nadeln, manchmal gekrümmt, in 1%iger Lösung über das ganze Gesichtsfeld auswachsend. Gerade Auslöschung, Subtraktionsfarben in der Längsrichtung. Bis zu 0,2%iger Lösung. 4. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: In neutraler Lösung schon in der Kälte gelber Niederschlag feiner Nadeln, oft gekrümmt und in Stern- und Garbenform, 150–600 μ . Gerade auslöschend, Längssubtraktionsfarben. Noch in 0,1%iger Lösung (Abbildungen im Original). B. α -Eucain ($\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{NO}_4$)HCl + H_2O . 1. Platinchlorid. Bereits in der Kälte beim Stehen Krystalle, besser aus neutraler Lösung. Stark doppelbrechende, an den Enden schief abgeschnittene, manchmal pinselförmig ausgefranzte Prismen, schief auslöschend, zu vielfach stark gekrümmten Komplexen verwachsen. 200 bis 500 μ . Bis zu 0,1%. 2. AuCl_3 (besser in neutraler, verdünnter Lösung): Beim Erwärmen zuerst Tröpfchen, die langsam in gitterartig verzweigte Krystallaggregate mit starker Doppelbrechung und schiefer Auslöschung übergehen. 150–400 μ . Grenzkonzentration 0,1%. 3. HgCl_2 : In neutraler Lösung entstehen bereits in der Kälte beim Kratzen viele derbe, kurze Prismen, stark doppelbrechend, schief auslöschend, 30–120 μ , mit Ätzfiguren, durch Verwachsung entstanden, einzeln oder in Gruppen. Grenzkonzentration 0,2%. 4. K_4FeCy_6 : In saurer Lösung entstehen bereits in der Kälte Krystalle, sechseckige Prismen, 10–60 μ . Gerade Auslöschung, Längsadditionsfarben. Bis zu 0,1%. 5. KJ: Bereits in der Kälte Prismen, welche gegen- und übereinander verwachsen sind, dadurch geätzt ausschend. Sie können das ganze Gesichtsfeld überwachsen. Sehr dünne, doppelbrechende, gerade auslöschende Prismen mit Längs-Additionsfarben. Grenzkonzentration 0,1%. C. Psicain Merck ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, im Handel als saures Tartrat; als neutrales Tartrat = Psicain N). 1. Platinchlorid: Fügt man nach Erwärmen der neutralen

¹⁾ Pharm. Weekbl. 69, 1270, 1289 (1932); 70, 2 (1933). — ²⁾ In der Folge werden nur die besten Reaktionen angeführt, sonst sei auf die Originale verwiesen, wo auch die neben den Jodoplatinaten und Bromauraten des Pantocains und Psicains ausfallenden Hydrohalogenide zur Warnung beschrieben sind.

Lösung ein Tröpfchen 90%igen Alkohol zu, so entstehen Prismen, vielfach zu Sternen und Garben gruppiert, 100–300 μ , gerade auslöschend, Längssubtraktionsfarben. Grenzkonzentration 0,1%. Durch NaJ werden die Krystalle geschwärzt. 2. K_4FeCy_6 : In saurer Lösung entstehen in der Kälte beim Stehen kräftige Krystallsterne (bis 300 μ), aus sechseckigen Prismen aufgebaut, vielfach elliptisch abgeplattet, gerade auslöschend, Längssubtraktionsfarben, Grenzkonzentration 0,2%. 3. K_3FeCy_6 : In saurer Lösung entstehen in der Kälte schwach doppelbrechende, gerade auslöschende, verzweigte Nadeln, auch in Stern- oder Garbenform gruppiert. Bis 500 μ . Grenzkonzentration 0,2%. D. Eucodal Merck (Dihydroxy-codeinonhydrochlorid): 1. Platinchlorid: Auf NaJ-Zusatz entsteht, am besten in neutraler Lösung, das Jodoplatinat, plattenförmige Krystalle, oft zu Sternen gruppiert, mit blaugrün-rotvioletttem Dichroismus. 50–400 μ (Typisch). 2. $AuCl_3$: In neutraler und saurer Lösung gelbbrauner Niederschlag, der nach Stehen in neutraler Lösung in Nadeln und Prismen auskrystallisiert. Beim Erwärmen und Kratzen bilden sich in neutraler Lösung häufig miteinander verwachsene sowie sternförmige und regellose sechseckige Prismen. Stark doppelbrechend. 25–50 μ . Grenzkonzentration 0,5%. In saurer Lösung ähnlich, stark doppelbrechend, 50 μ . NaBr verändert das Reaktionsprodukt nicht. 3. KOH: Schon in der Kälte Krystallskelette und gitterförmig verwachsene Prismen, 50–400 μ , gerade auslöschend, Längsadditionsfarben. Grenzkonzentration 0,1% (2 Bildertafeln im Original). E. Dilaudid (Dihydromorphinon): 1. Dragendorffs Reagens¹⁾ gibt einen braunen Niederschlag; bei Vergr. 300 feine Nadelchen in Stechapfelform, 5–30 μ , am schönsten aus neutraler Lösung. In neutraler Lösung entsteht eben beim Aufkochen des Tropfens ein Niederschlag von rotorangen Nadeln in Sonnenform, bis 50 μ , danach ein Niederschlag, der bei starker Vergrößerung fast farblose Nadeln zu zeigen scheint. Reaktionsprodukte schwach doppelbrechend. Nach langem Stehen können auch dichroitische, viereckige Plättchen auftreten, stark doppelbrechend, diagonal auslöschend, oft übereinanderliegend, 10–40 μ , Dichroismus gelb-braun. Grenzkonzentration 0,1%. 2. Nitroprussidnatrium (typisch): In neutraler Lösung entstehen nach einigen Minuten Stehens und Kratzens gutgeformte sechseckige Prismen, stark doppelbrechend, gerade auslöschend, mit Längsadditionsfarben, etwa 70 μ , mit Ätzfiguren. Grenzkonzentration 0,1%. (2 Abbildungen im Original.)

Versetzt man nach M. Wagenaar²⁾ eine Coffeinelösung mit Kaliumtrijodidlösung, die einige Körner CsCl enthält, und säuert mit wenig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure an, so entstehen prachtvoll tiefbraune, anisotrope Sterne mit gerader Auflöschung und Längssubtraktionsfarben, noch in Lösungen 1:1000. Erfassungsgrenze etwa 0,002 mg (2 Mikrophot. im Original). Theobromin und Theophyllin geben nur mikrokrySTALLINE Rosetten, Guanin und Xanthin nichts. In

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 5, 406 (1866). — ²⁾ Mikrochemie 13, 145 (1933); siehe auch H. J. Sandrus und M. L. Willard, Mikrochemie 12, 137 (1932); vergl. diese Ztschrft. 98, 154 (1934).

Samenschnitten mißlingt der Nachweis, wohl aber gelingt er im Sublimat des Schnittes. Bei Kaffeesamen und Kolanuß entstehen neben den Sternen auch Mikrokrystalle.

Derselbe Verfasser¹⁾ empfiehlt einige Cumarinnachweise. Hier seien nur Neuerungen und Verbesserungen erwähnt. 1. Sublimation: Leicht, ohne Zersetzung. Der feine Tropfenbeschlag krystallisiert aus, meist zu Netzwerk von Krystallen und feinen Fäden. Wird Cumarin in warmer, verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure versetzt, so fallen Prismen und Spieße, zu Garben und Fächern vereinigt, aus. Schrägauslöschung, Längssubtraktionsfarben, Erfassungsgrenze 1 mg. 2. Fällung: a) Nach Lösen in warmem Wasser scheiden sich beim Abkühlen Nadeln aus, die vor allem am Tropfenrand Fächer und Bündel bilden. b) Lösen der feinen Krystalle in Acetonwasser und Abdampfen. 3. Mit Jodjodkaliumlösung²⁾. (Bester Nachweis.) Wenn man das Ausgangsmaterial mit 1 Tröpfchen Chloralhydratlösung löst und wenig Jodlösung zugibt, bilden sich prächtige Sterne. Durch Lösen in 1 Tropfen Aceton und Abdampfen bildet sich ein zartes Krystallnetzwerk. Die Nadeln und Büschel färben sich unter Aufnahme von Jodlösung sehr charakteristisch blau. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfärbt. 4. Die Mercurichloridreaktion von C. van Zijp³⁾ wird, wie folgt, verfeinert: Einige Cumarinflitterchen werden in Chloralhydratlösung gelöst. Bringt man in die Flüssigkeit einige Körnchen staubfeines Mercurichlorid und verdünnt die Lösung mit einem Wassertröpfchen, so werden die Krystalle des Reagenses von langen Nadeln überwachsen. Erfassungsgrenze 0,01 mg (1:1000). (Mikrophot. im Original.)

P. Haas.

Alkaloide. L. Rosenthaler⁴⁾ behandelt in Beiträgen zum Nachweis organischer Verbindungen die analytische Chemie der „Gen-Alkaloide“, d. h. der Aminoxyde der Alkaloide⁵⁾. Die Bestimmung zerfällt in drei Stufen: 1. Isolierung. Sie erfolgt durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Essigester, Chloroform, Amylalkohol oder Aceton. 2. Um den Nachweis eines Gen-Alkaloids zu führen, muß dieses durch gelinde Reduktion mit schwefliger Säure in das ihm entsprechende Alkaloid übergeführt werden. 3. Für die endgültige Identifizierung des so erhaltenen Alkaloids kommen nur Krystallfällungen in Frage. Untersucht wurden Gen-Atropin, Gen-Hyoseyamin, Gen-Eserin, Gen-Scopolamin, Gen-Strychnin und Gen-Morphin.

O. Frhr. v. Lupin.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

L. Fresenius. I. Abelin.

Literatur. E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lfg. 440. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1935. Preis RM. 13.50.

¹⁾ Mikrochemie **13**, 141 (1933). — ²⁾ L. Geret, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **11**, 69 (1920). — ³⁾ Pharm. Weekbl. **64**, 841 (1927). — ⁴⁾ Pharm. Ztg. **78**, 926 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2866 (1933). — ⁵⁾ M. Polonovski, Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **11**, 385, 429 (1930); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1704 (1930).

P. Hirsch. Die Ausführung der Abderhalden-Reaktion mittels des Eintauchrefraktometers nach Pregl-de Crinis. — Die quantitative Bestimmung der Abwehrfermentwirkung mittels des Interferometers. — J. H. Northrop und M. Kunitz, Pepsin, Trypsin, Chymo-Trypsin. — C. Neuberg und E. Simon, Ketonalddehydmutase. — K. Tauböck, Emulsion. — T. Thunberg, Die Methodik der Dehydrogenasen.

Die in der vorliegenden Lieferung des Abderhaldenschen Handbuchs vereinigten oben genannten Arbeitsmethoden sind so ausgesprochen physiologischer Natur, daß wir uns an dieser Stelle mit dem Hinweis auf ihr Erscheinen begnügen und nur feststellen, daß die Verfasser durchweg besondere Kenner der betreffenden Arbeitsgebiete sind.

K. Hinsberg. Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. I. Teil. Darstellung der allgemein gebräuchlichen und der wichtigsten quantitativen Methoden. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis kart. RM. 4.80.

Als Einführung in das Arbeiten im Krankenhauslaboratorium bringt das kleine Buch von K. Hinsberg eine Darstellung der Grundlagen der wichtigsten allgemeinen Arbeitsmethoden und eine Beschreibung einer Reihe besonders häufig vorkommender quantitativer Bestimmungsmethoden. Der rezeptmäßigen Beschreibung der einzelnen Arbeitsvorschriften ist stets eine Einleitung vorausgeschickt, die auf die Bedeutung und die Genauigkeit der betreffenden Methode eingeht und zum Nachdenken anregt.

L. Fresenius.

Chemische und biochemische Methoden zum Nachweis und zur Wertbestimmung von Vitaminen.

I. Vitamin A. Andere Bezeichnungen: Antixerophthalmisches Vitamin; fettlöslicher Wachstumsfaktor.

Quantitative Bestimmung des A-Vitamins. Alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung von A-Vitamin lassen sich in drei Gruppen einordnen: a) colorimetrische, b) spektrophotometrische und c) biologische Methoden. Wie in vielen anderen Fällen ist nicht selten eine gleichzeitige Anwendung zweier Methoden zur Bestimmung von A-Vitamin von Vorteil, so z. B. ganz besonders ein Vergleich der physikalisch-chemischen Verfahren (Colorimetrie, Spektrophotometrie) mit dem biologischen Test, besonders mit der Wachstumswirkung des A-Vitamins.

I. *Colorimetrische Methoden der Bestimmung von A-Vitamin.* Den colorimetrischen Bestimmungsmethoden liegt eine Beobachtung von O. Rosenheim und J. C. Drummond¹⁾ zugrunde, wonach A-Vitamin enthaltende Lebertrane mit Arsentrichlorid eine intensiv blaue Färbung geben. Die Reaktion ist dann von E. A. Price und F. H. Carr²⁾ dahin abgeändert worden, daß an Stelle von Arsentrichlorid Antimontrichlorid benutzt wird. Dadurch wird die Gefahr einer Giftwirkung des Arsentrichlorids vermieden. Außerdem aber ergibt Antimontrichlorid eine

¹⁾ Biochem. Journ. **19**, 753 (1925); vergl. diese Ztschrft. **83**, 394 (1931).

— ²⁾ Biochem. Journ. **20**, 497 (1926); vergl. diese Ztschrft. **83**, 231 (1931).

beständigere Blaufärbung als Arsenrichlorid. Zur Eichung dienen genormte Farbgläser. Sehr verbreitet ist das Lovibondtintometer nach O. Rosenheim und E. Schuster¹⁾.

1. Bestimmung in Lebertran. O. Dalmer, P. v. Dobeneck, G. Domagk und F. Laquer²⁾ geben folgende Anweisungen für die colorimetrische Bestimmung von A-Vitamin. Erforderlich sind: 1. trockenes Chloroform; 2. Antimontrichlorid; 3. ein Tintometer nach Lovibond.

Bereitung der Reagenzien. Alle benutzten Reagenzien und Glasgefäße müssen ganz wasserfrei sein.

Chloroform wird 2–3mal mit dem gleichen Volumen Wasser gründlich ausgeschüttelt und dann über geglühter Pottasche getrocknet. Hierauf wird das Chloroform destilliert; die ersten 10% des Destillates werden verworfen. Während der Trocknung und Destillation ist das Chloroform vor Licht zu schützen. Mit dem reinen trockenen Chloroform wird nun das Antimontrichlorid (reine Handelsorte, zweckmäßig über Schwefelsäure nochmals getrocknet) gewaschen, bis die Waschflüssigkeit klar abläuft. Aus dem so vorbehandelten Antimontrichlorid bereitet man eine bei 20° gesättigte Lösung in dem gereinigten Chloroform. Sie enthält etwa 21–23% SbCl_3 und wird in einer mit Glasstöpsel versehenen braunen Flasche gut verschlossen aufgehoben.

Ausführung der Bestimmung. Zur colorimetrischen Prüfung werden 2 g Lebertran genau abgewogen und in einem Meßkölbchen mit Chloroform auf genau 10 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung nimmt man mit einer 1 ccm-Pipette von 15 ccm Länge 0,2 ccm und gibt sie in die zum Lovibondtintometer gehörende Küvette mit 10 ccm Schichtdicke. Nach Einstellen der Küvette in das Tintometer gibt man rasch 2 ccm Antimonreagens hinzu und rührt mit einem Glasstab gut durch. Nun beobachtet man genau unter Einstellung der entsprechenden Blaugläser die Blaufärbung, die nach 10 Sekunden ein Maximum erreicht. Um den übereinstimmenden Blaufarbtönen zu erhalten, muß man häufig gelbe oder rote Farbgläser vorschalten, die aber bei der Bestimmung des Blauwertes nicht berücksichtigt werden. Man führt 4–5 Bestimmungen aus und nimmt von den gefundenen Blauzahlen den Mittelwert. Ein guter Durchschnittslebertran, derart gemessen, gibt bei Benutzung von 20 mg Öl und 1 ccm Reagens, 10 Standard-Blauheiten. Die entsprechende Vitaminmenge ist von O. Rosenheim und Th. A. Webster³⁾ als 1 CLO (= 1 cod liver oil) bezeichnet worden.

Bei der Durchführung der colorimetrischen Bestimmung bewährte sich als künstliche Lichtquelle eine 40 Watt-Osram-Nitra-Milchglaslampe für 220 Volt. Man läßt das Licht von einem hinter den Apparat gestellten weißen Milchglasrückstrahler reflektieren.

Das benutzte Geschirr wird mit wasserfreiem denaturierten Alkohol gereinigt.

¹⁾ Biochem. Journ. **21**, 1329 (1927). — ²⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **170**, 178 (1933). — ³⁾ Biochem. Journ. **21**, 112 (1927).

Nach den Erfahrungen von H. Brockmann¹⁾ läßt sich an Stelle des Lovibondtintometers ein gewöhnliches Mikrocolorimeter verwenden. An Stelle der Farbgläser dient eine Kupfersulfat-Kobaltnitratlösung. Dieselbe wird wie folgt hergestellt. Man löst 24 g krystallisiertes Kupfersulfat in wenig Wasser auf, gibt 15 ccm 20%iger Kobaltnitratlösung hinzu und füllt auf 100 ccm auf. In einer Schichtdicke von 10 mm besitzt diese Standardlösung einen Blauwert von 10 Lovibond-Einheiten. Die Umrechnung in Lebertraneinheiten (cod liver oil, CLO-Einheiten) geschieht nach folgender Formel:

$$\text{CLO} = \frac{20 \cdot \text{abgelesener Blauwert}}{\text{mg Substanz je ccm}}.$$

In vielen Fällen kommen neben dem A-Vitamin auch dessen Vorstufen, die sogenannten Carotinoide und Carotine vor. Da diese mit Antimontrichlorid ebenfalls unter Erzeugung von blauen Färbungen reagieren, muß ihr Farbwert gesondert ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird vor der Anstellung der Blaureaktion die durch das Carotin verursachte gelbe Farbe im Lovibondtintometer in Gelbeinheiten bestimmt. Diese Werte für das Gelb lassen sich in Blaueinheiten umrechnen. Diese werden dann von den gesamten Blaueinheiten der Versuchslösung abgezogen.

2. Bestimmung in der Leber (und in anderen Organen) nach A. W. Davies²⁾. Etwa 5 g Leber werden mit der Schere fein zerschnitten und mit 10 ccm einer 5%igen KOH-Lösung versetzt. Dann gibt man das Ganze in eine konische 50 ccm-Flasche, die gut zugestöpselt in der Kälte bis zur Untersuchung aufbewahrt werden kann. Zum Digerieren des Gewebes wird die Mischung in einem Dampföfen so lange erhitzt, bis sich alles vollständig löst. Nun wird die Lösung in einen graduierten 100 ccm-Scheidetrichter gebracht und zuerst mit 5 ccm Äthylalkohol, dann mit 50 ccm Äther kräftig geschüttelt. Nachdem sich die Schichten getrennt haben, gießt man die wäßrige Schicht weg, setzt wieder 5 ccm Wasser hinzu und schüttelt kräftig durch. Nach wiederholtem Entfernen der wäßrigen Schicht wird nochmals mit 50 ccm Wasser gewaschen. Die ätherische Fraktion wird mittelst Absaugens durch eine Schicht von wasserfreiem Natriumsulfat in eine 100 ccm-Flasche abfiltriert und das Sulfat mit wenig Äther gewaschen. Der Äther wird auf einem Wasserbad, am besten durch Absaugen verdampft.

Colorimetrische Bestimmung. Der reine trockene Rückstand wird in 5 ccm Chloroform gelöst. Je nach dem Vitamingehalt bringt man mit der Pipette 0,02–0,5 ccm davon in ein 1 ccm-Teströhrchen, füllt bis 0,5 ccm mit Chloroform auf und spült die Pipette durch Absaugen und Ausblasen darin aus. Man fügt nun 2 ccm SbCl₃-Reagens hinzu und liest die blaue Farbe in einem Lovibondtintometer ab.

Berechnung. Beispiel: Es wurden 4,9 g Leber verarbeitet. Der Rückstand wurde in 5 ccm CHCl₃ gelöst. 0,02 ccm dieser Lösung wurden mit CHCl₃ auf 0,5 ccm aufgefüllt. Dies ergibt 4 B. J. Y.-Blaueinheiten

¹⁾ Ztschrift. f. physiol. Chem. **216**, 45 (1933). — ²⁾ Biochem. Journ. **27**, 1770 (1933).

(B. E.) je 1 g Leber = $\frac{4 \times 2,5 \times 5}{0,02 \times 4,9} = 500$ (rund). Die Zahl 2,5 im Zähler bezieht sich auf das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches.

3. Bestimmung im Blutserum und in Organen nach A. B. Mc Coord und E. M. Luce-Clausen¹⁾. Reagenzien. 1. Reines Chloroform, möglichst wasser- und alkoholfrei. 2. Antimontrichlorid: Zu etwa 300 ccm wasserfreiem Chloroform gibt man 100 g Antimontrichlorid hinzu. Nachdem das Chloroform gut damit gesättigt ist, filtriert man den Überschuß des Salzes ab und bewahrt die klare Lösung in einer gut geschlossenen braunen Flasche auf. 3. Kupfersulfat-Standardlösung: 10 g krystallisiertes Kupfersulfat werden in 90 ccm destilliertem Wasser aufgelöst. 4. 50%iger Äthylalkohol: Zu 500 ccm 95%igem Äthylalkohol fügt man 500 ccm destilliertes Wasser hinzu.

a) *Bestimmung des A-Vitamins im Blut.* Zu 2 ccm Serum gibt man 2 ccm 95%igen Alkohol, mischt gut durch, gibt weiter 2 ccm Petroläther dazu und schüttelt von Zeit zu Zeit während 10 Minuten. Dann wird zentrifugiert und 1 ccm der klaren Petrolätherschicht in ein Reagensglas gebracht. Dieses Reagensglas kommt in ein Becherglas mit warmem Wasser (40–45°). Der Petroläther wird durch Durchblasen von Trockenluft verjagt. Der Rückstand wird mit 0,1 ccm Chloroform aufgenommen und nach Zusatz von 1 ccm Antimontrichloridreagens sofort gegen eine 10%ige Kupfersulfatlösung colorimetriert.

b) *A-Vitaminbestimmung in der Leber.* 1 g Leber wird mit etwas feinem Sand und 5 ccm 50%igem Äthylalkohol im Mörser gut verrieben, die Mischung wird in ein 50 ccm-Zentrifugenglas gebracht. Der Mörser wird 3mal mit je 5 ccm 50%igem Alkohol gewaschen und die Waschflüssigkeit in das Zentrifugenglas geschüttet; zuletzt fügt man noch 20 ccm Petroläther hinzu, stößelt das Glas zu und schüttelt innerhalb von 10 Minuten von Zeit zu Zeit. Dann wird zentrifugiert und das A-Vitamin in der Petrolätherschicht wie beim Blut bestimmt.

c) *Die A-Vitaminbestimmung im Körperfett* geschieht genau wie in der Leber, nur verwendet man für die colorimetrische Bestimmung nicht mehr als 2 ccm der Petrolätherschicht.

4. Bestimmung von A-Vitamin im Fett nach Vorschrift der Britischen Pharmakopoe 1932²⁾. Genau 2 g Fett werden in einem Meßkölbchen mit Äther auf 10 ccm aufgefüllt. 0,2 ccm (= 0,04 g Fett) dieser Lösung bringt man in die zum Tintometer gehörende Küvette mit einer Schichtdicke von 10 mm, setzt 2 ccm der gesättigten Antimontrichloridlösung hinzu und schüttelt kräftig durch. Dann wird die Küvette sofort in das Tintometer hineingestellt und nach etwa 20 Sekunden die Farbe abgelesen. Von fünf solchen Bestimmungen wird der Mittelwert genommen. Diese Farbzahl ist die sogenannte Blauzahl oder der Blauwert des Fettes. Da aber dieser Blauwert für 0,04 g Fett ein zu intensives Blau darstellt, das im Tintometer schlecht abzulesen

¹⁾ Journ. of Nutrit. 7, 557 (1934). — ²⁾ Ztschrft. f. Vitaminforsch. 3, 250 (1934).

wäre, so verdünnt man das Fett entsprechend mit Chloroform und liest innerhalb der Grenzen 6–8 der Lovibondschen Skala ab. Aus der abgelesenen Farbzahl und der angewendeten Verdünnung läßt sich die Zahl ermitteln, die einer Fettmenge von 0,04 g entspricht. Diese Zahl stellt das Maß der Menge A-Vitamin im Fett dar.

Abänderungen und Verbesserungen der Antimontrichloridreaktion. Die Durchführung der colorimetrischen Bestimmung von A-Vitamin erfordert eine strenge Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen und ein rasches gewohntes Arbeiten, denn die auftretende Blaufärbung ist sehr unbeständig. Es hat daher nicht an Vorschlägen zur Vermeidung dieser Übelstände gefehlt. Einige derartige Modifikationen sollen hier angeführt werden. E. Rosenthal und J. Erdélyi¹⁾ empfehlen einen Zusatz von Guajacol oder von Catechin.

a) Durchführung der Antimontrichloridreaktion bei Zusatz von Guajacol. Reagenzien: 1. Alkoholfreies absolutes Chloroform. 2. 5%ige Guajacollösung: 5 g Guajacol in 100 ccm absolutem Chloroform. 3. Kaltgesättigte Lösung von SbCl_3 in Chloroform (Reagens von Price-Carr). Ausführung der Reaktion. Das zu untersuchende Öl wird mit Chloroform verdünnt. Zu 1–2 ccm dieser Lösung fügt man hinzu: 1 ccm der Guajacollösung und 2–3 ccm der SbCl_3 -Lösung. Darauf wird das Gemisch sofort für 1–2 Minuten in ein Wasserbad von 60° C gestellt. Die anfangs blaue Farbe geht während der Erwärmung in eine intensiv violettrote über. Diese violette Lösung wird im Colorimeter genau auf die Farbe einer Vergleichslösung eingestellt. Als solche dient eine 0,01%ige KMnO_4 -Lösung, welche alle 4–5 Tage frisch zubereitet wird. Für die colorimetrische Bestimmung eignet sich am besten das Leitzsche „Absolutcolorimeter“. Bei der Messung ist folgendes zu beachten: Das Licht muß in maximaler Stärke genau in die Mitte eingestellt sein. Ferner soll die Messung erst 20–30 Minuten nach der Abkühlung geschehen und endlich muß die SbCl_3 -Lösung gesättigt sein (26–28%ig), sonst fällt die Reaktion zu schwach aus. Bei der Untersuchung von Lebertran muß sofort und nicht erst nach dem Abkühlen colorimetriert werden. Es wird mit der sogenannten „grauen Lösung“, dem Spezialfilter Nr. 7 gemessen und bei monochromatischem Licht abgelesen.

Berechnung. Als Einheit dient eine Menge Vitamin A, deren Extinktion derjenigen der grauen Lösung gleich ist. Will man die gemessenen Einheiten auf 1 g Untersuchungsmaterial berechnen, so bedient

man sich folgender Formel:
$$\text{GW} = \frac{\text{GL}}{\text{ML} \times \text{C}}$$
 Dabei bedeuten:

GW = Grauwert; GL = Skalenteil in ccm, gefunden bei der grauen Lösung; ML = Skalenteil in ccm, gefunden bei der zu untersuchenden Lösung; C = Konzentration der Lösung in g/ccm.

b) Neuerdings empfehlen E. Rosenthal und J. Erdélyi die Verwendung von Catechin an Stelle von Guajacol. Diese Reaktion stellt ein abgeändertes Price-Carr-Verfahren dar. Reagenzien. 1. Alkohol-

¹⁾ Biochem. Ztschrft. **267**, 119 (1933); **271**, 414 (1934). Klin. Wochenschrft. Band **14**, 307 (1935).

freies, absolutes Chloroform (niedere Alkohole und Wasser verhindern die Reaktion). 2. 0,5%ige Lösung von Catechin in Chloroform. 3. Eine kalt gesättigte Lösung von Antimontrichlorid in Chloroform.

Ausführung der Reaktion. Die zu untersuchende Ölprobe wird zuerst mit Chloroform verdünnt. Zu 1—2 *ccm* dieser Lösung setzt man in einem Reagensglas 1 *ccm* Reagens 2 und 2—3 *ccm* vom Reagens 3 zu und stellt das Reagensglas sofort für 1—2 Minuten in ein Wasserbad von 60°. Die zuerst auftretende blaue Farbe geht beim Erwärmen in eine intensiv violettrote über. Die spektroskopische Untersuchung dieser roten Flüssigkeit zeigt die charakteristischen Absorptionsstreifen. Inaktiviertes Vitamin A, Carotin, Lycopin, Zeaxanthin, Capsanthin und Physacin geben die Reaktion nicht. Sie zeigen die blaue Farbe, die sich aber beim Erhitzen nicht ändert. Ergosterin zeigt die gleiche Farbänderung wie A-Vitamin, aber in umgekehrter Reihenfolge. D-Vitamin gibt keine Färbung. Diese Reaktion gestattet also, das A-Vitamin vom Carotin zu differenzieren. Die Catechinreaktion auf A-Vitamin ist auch für die quantitative Bestimmung geeignet. Unter bestimmten Bedingungen ist die Intensität der violettroten Farbe proportional der Konzentration an A-Vitamin, dieses kann somit colorimetrisch festgestellt werden. Zum Vergleich dient eine 0,01%ige Kaliumpermanganatlösung. Eine A-Vitamin enthaltende Ölprobe wird in Chloroform gelöst, so daß sich eine bestimmte Konzentration ergibt. Man verwendet 1 *ccm* oder weniger der Lösung. Im letzteren Fall verdünnt man mit Chloroform auf genau 1 *ccm*. Weitere Behandlung wie oben angegeben. Die sich ergebende violettrote Lösung wird zuletzt im Colorimeter mit einer Standardlösung von Kaliumpermanganat verglichen. Das restlose Gelingen dieses Verfahrens ist an folgende Bedingungen geknüpft: 1. Dauer des Erhitzens. Zu kurzes Erhitzen ergibt eine rote Farbe. 2. Die Konzentration der Catechinlösung. Die Lösung soll genau 0,5% Catechin enthalten und stets frisch hergestellt werden. Vom Lebertran soll nicht mehr als 0,1—0,5 *ccm* verwendet werden. Das Ablesen der Farbe muß möglichst rasch geschehen. Marie van Eekelen¹⁾ kritisiert und verwirft die Anwendung von Guajacol oder von Catechin.

Nach E. Sapegno²⁾ ist es vorteilhafter, das Antimontrichlorid nicht in Chloroform, sondern in Eisessig aufzulösen.

II. *Spektrophotometrische Methoden der A-Vitaminbestimmung.* Diese beruhen auf der Tatsache, daß das A-Vitamin eine Absorptionsbande bei 328 *mμ* zeigt. Seine Vorstufen tun dies nicht. Näheres darüber siehe bei A. Chevallier und P. Chabre³⁾.

Spektrophotometrische Bestimmung von A-Vitamin in der Butter nach A. E. Gillam, I. M. Heilbron, R. A. Morton, G. Bishop und J. C. Drummond⁴⁾.

250 g Butter werden $1\frac{1}{2}$ Stunde lang mit einem Überschuß von 20%iger KOH-Lösung verseift. Das Produkt wird mit der 3fachen

¹⁾ Klin. Wochenschrft. **14**, 829 (1935). — ²⁾ Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. **8**, 794 (1933). — ³⁾ Biochem. Journ. **27**, 298 (1933). — ⁴⁾ Biochem. Journ. **27**, 878 (1933).

Wassermenge verdünnt und mit Äther so lange extrahiert, bis der Extrakt farblos erscheint. Dann wird der Auszug mit etwas Wasser, ohne zu schütteln, gewaschen, abgegossen und nun mehrmals mit Wasser unter Schütteln ausgewaschen. Der Ätherextrakt wird in einer Stickstoffatmosphäre auf 10 *ccm* eingengt. Carotin und Xantophyll werden getrennt, indem man 20 *ccm* Petroläther zusetzt und 10mal nacheinander mit 85%igem Methylalkohol, insgesamt mit etwa 300–350 *ccm* behandelt. Die Petrolätherlösung, welche das ganze Carotin enthält, wird mit Wasser gewaschen, im Stickstoffstrom eingengt und diese konzentrierte Lösung in eine Ampulle übergeführt, vom Lösungsmittel befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die das Xantophyll enthaltende Fraktion wird mit Wasser verdünnt und mit Äther so lange extrahiert, bis die gelbe Farbe ganz verschwunden ist. Die Ätherextrakte werden zusammengegossen, gewaschen, eingengt und, gleichfalls in Ampullen eingefüllt, im Vakuum aufbewahrt. Carotin und Xantophyll werden mit Hilfe ihrer Spektren oder des Spektrums von Antimontrichlorid in Chloroform bestimmt. Vitamin A wird mit Hilfe des ultravioletten oder Antimontrichloridspektrums bestimmt. Carotin hat keine Absorptionsbande bei 328 $m\mu$ und gibt mit Antimontrichlorid eine grünlichblaue Färbung mit einer Absorption bei 590 $m\mu$. Vitamin A zeigt im Gegenteil eine Absorptionsbande bei 328 $m\mu$, die lebhaft blaue Farbe der Antimontrichloridreaktion und hat eine Absorption im Bereich von 572 und 606 $m\mu$.

Über die Absorptionsbanden einiger Begleitstoffe von A-Vitamin vergl. H. Goldhammer und F. M. Kuen¹⁾.

Spektrometrische Bestimmung des A-Vitamins und Carotins in der Butter [A. E. Gillam²⁾]. Zubereitung des Materials. Eine abgewogene Buttermenge (100 g Winterbutter oder 25–50 g Sommerbutter oder, wenn kein Antimontrichlorid gebraucht wird, nur die Hälfte dieser Quantitäten) von bekanntem Feuchtigkeitsgehalt werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit einem schwachen Überschuß von farbloser 20%iger alkoholischer Kalilauge verseift; die Seife wird in etwa 3 Liter Wasser gebracht. Diese Lösung wird bis zur Farblosigkeit mit Äther extrahiert und der Extrakt mehrmals mit Wasser gewaschen. Zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels wird der Ätherextrakt in Stickstoffatmosphäre verdampft. Wenn die spektroskopische Untersuchung nicht sofort angestellt wird, muß diese Verdampfung in einem braunen Gefäß vorgenommen und der Rückstand in Stickstoff aufbewahrt werden. Bei sofortiger Untersuchung wird der Rückstand in Chloroform gelöst und auf 10–20 *ccm* aufgefüllt.

Die spektrophotometrische Bestimmung ist zuverlässiger als die photographische. Nach Gillam bestehen die gelben Butterfarbstoffe zu 94% aus Carotin und zu 6% aus Xanthophyll.

III. Biologische Methoden der Bestimmung von A-Vitamin. Zum Nachweis von A-Vitamin können auch seine maßgebenden physiologischen

¹⁾ Biochem. Ztschrft. **267**, 406, 417 (1933). — ²⁾ Biochem. Journ. **28**, 79 (1934).

Wirkungen herangezogen werden. Zu denselben gehören: a) der Schutz gegen die Austrocknung und die Zerstörung der Augenhornhaut (Xerophthalmie und Keratomalacie); b) die Aufrechterhaltung, bezw. die Wiederherstellung der normalen Brunstperioden von Nagetieren (Kolpokeratosetest) und schließlich c) die wachstumsfördernde Wirkung des A-Vitamins. Die unter a) und b) aufgezählten Verfahren gehören mehr in das Gebiet der medizinischen Untersuchung. Die Wachstumsprobe ist dagegen zu einer wichtigen Ergänzungsmethode der rein chemischen Bestimmung von A-Vitamin geworden; sie läßt sich auch vom nicht speziell medizinisch geschulten Chemiker gut beurteilen. Ihre Durchführung verlangt aber die Kenntnis einiger Maßregeln für die Züchtung und Ernährung der Versuchstiere. An Hand von zwei Beispielen sollen die wichtigsten Momente dieser Art Prüfung geschildert werden.

a) In den Laboratorien von E. Merck und der I. G. Farbenindustrie A. G. in Elberfeld ist folgende Arbeitsweise im Gebrauch [vergl. Th. Moll, O. Dalmer, P. v. Dobeneck, G. Domagk, F. Laquer¹⁾].

Zuchttiere. Als Versuchstiere werden ausschließlich Ratten aus eigener Zucht verwendet. Das Futter der Zuchttiere soll keinen Überschuß an A-Vitamin enthalten und hat folgende Zusammensetzung: 7 Teile Maisschrot, 15 Teile Weizen ganz, 10 Teile Vollmilch, 3 Teile Hafer ganz, 5 Teile Brot, 0,03 Teile Calcium carbonicum, 0,06 Teile Natriumchlorid. Zuerst wird das Maismehl mit der Milch kurz aufgekocht, dann werden die übrigen Bestandteile hinzugefügt und zu einer wenig feuchten Masse gut vermischt. Außerdem bekommen die Tiere 2mal wöchentlich je 4 g mageres, fettfreies, gemahlenes Pferdefleisch und 4mal wöchentlich je 2 g frisches Gemüse (Salat und Grünkohl) je Tier.

Die Zuchttiere werden in einem gleichmäßig geheizten, gut gelüfteten hellen Raum gehalten. Die Holzkäfige sind innen mit Blech beschlagen und mit Drahtdeckel versehen. Das Trinkwasser wird in Trinkflaschen vorgesetzt. Das Futter wird in emaillierten Tellern auf besonderem Kasten aufgestellt, den die Tiere auch als Unterschlupf benutzen. Die Tiere sitzen auf Hobelspänen. Die Käfige werden 1mal wöchentlich gereinigt, desinfiziert, die Hobelspäne erneuert und rüddige Tiere behandelt. 3mal jährlich bringt man je sechs weibliche Tiere zum Decken mit einem Bock zusammen. Die hochtragenden Muttertiere kommen in einzelne Käfige und verbleiben da bis zur Aufzucht ihrer Jungen. Wenn mehr als sieben Junge geworfen werden, schafft man die übrigen weg. Sobald die Jungen ein Gewicht von 35–45 g erreicht haben, was etwa 4–5 Wochen nach der Geburt der Fall ist, beginnt man mit der Vor- oder Mangelperiode.

Vor- oder Mangelperiode. Während dieser Zeit kommen die Tiere in Gläser auf Drahtnetze, unter welchen Sägemehl gestreut ist. Die Gläser stehen in einem ähnlichen Raum wie die Zuchttiere und werden

¹⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 170, 176 (1933).

2mal wöchentlich gereinigt. Das von Vitamin-A freie Futter (nach Sherman) hat folgende Zusammensetzung: 67 Teile Maisstärke, 18 Teile Casein, 10 Teile Trockenhefe, 4 Teile Salzmischung nach Th. L. Osborne und L. Mendel, 1 Teil Kochsalz, etwa 70 *ccm* Wasser¹⁾. Die einzelnen Bestandteile werden trocken durchgemischt; zu je 1 *kg* Mischung werden 5 *ccm* einer mit vitaminfreiem Sesamöl hergestellten Verdünnung (1:300) von Handelsvigantol zugesetzt; das Ganze wird unter langsamer Wasserzugabe zu einer Teigmasse geknetet, die jeden zweiten Tag frisch zubereitet wird. Vom Vitamin D wird etwa das Doppelte davon dem Tiere gegeben, was zur Deckung des Bedarfes benötigt wird. Das vitaminfreie Casein und die Maisstärke werden mit 90%igem Alkohol bei 80° 3mal extrahiert und im Vakuum bei 100–120° getrocknet. In den ersten 3 Wochen werden die Tiere 2mal, gegen Ende der Vorperiode 3mal wöchentlich gewogen. 50–60 Tage nach Beginn der Vorperiode gehen die Tiere gewöhnlich ein.

Versuchsperiode. Am 5.–7. Tage nach Beginn des Wachstumsstillstandes wird das zu prüfende Präparat gegeben. Nur solche Tiere werden für den Versuch verwendet, welche 60–100 *g* schwer sind und welche keine ausgeprägten ophthalmischen Erscheinungen zeigen. Bei Prüfung eines Lebertrans werden für jede Dosis mindestens 8–10 Tiere gebraucht, und zwar für den ganzen Versuch von einem Wurf. Der Lebertran wird mit Sesam- oder Erdnußöl so verdünnt, daß die verabreichte Menge nicht mehr als 0,1 *ccm* beträgt. Bei der Herstellung der Verdünnung muß der Lebertran mit dem verwendeten Öl sehr gut durchmischt werden. Die Tiere bekommen täglich das Präparat mit einer Pipette per os. Für jede Dosis wird eine andere Pipette gebraucht, die nachher immer mit Alkohol und Äther gereinigt wird.

Auswertung des Versuches. Nach 35 Tagen wird der Versuch abgeschlossen; die Gewichts differenzen zwischen Versuchsanfang und -ende werden festgestellt. Als Vitamin A- oder Ratteneinheit wird diejenige kleinste Tagesdosis angenommen, welche im Durchschnitt eine Gewichtszunahme von mindestens 15 *g* und bei 60% der Tiere herbeiführt, sowie das Auftreten von ophthalmischen Erscheinungen verhütet. Tiere, die innerhalb der ersten 20 Versuchstage eingehen, schalten aus dem Versuch aus.

b) Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung in Heidelberg empfiehlt folgende Arbeitsweise [vergl. H. Brockmann²⁾].

Um gleichmäßiges Tiermaterial zu haben, verwendet man nur Tiere eigener Zucht. Die Tierkäfige, 20 *cm* lang, 15 *cm* breit und 18 *cm* hoch, aus Draht, werden in einem Raum mit blauen Glasfenstern gehalten. Der Boden der Käfige besteht aus einem Drahtnetz. Darunter befindet sich ein zweiter Boden in Form einer Schublade, auf dem eine Torfmull-

¹⁾ Die gebräuchlichen Futtermischungen für Vitaminversuche werden von E. Merck, Darmstadt geliefert. — ²⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **216**, 45 (1933); vergl. auch A. Winterstein und K. Schön, Ergebn. d. Hyg., Bakteriöl. u. Immunitätsforsch. exp. Therap. **14**, 437 (1933).

schicht angebracht wird. Als Trinkgefäße werden die sogenannten Wasserpumpen gebraucht. Die Käfige werden 2mal wöchentlich gereinigt. Die Nahrung wird den Tieren in Form von Keksen gegeben. Diese Kekse werden wie folgt zubereitet. Die einzelnen Nahrungsbestandteile mit Ausnahme der Reisstärke werden mit der wäßrigen Lösung von Vitox zu einem dünnen Brei verrührt, dann setzt man die Reisstärke hinzu, knetet alles gut durch, wälzt leicht aus und zerschneidet in Täfelchen, welche an der Luft in kurzer Zeit erhärten und sehr lange haltbar sind. Vitamin D wird in Form von Vigantol verabreicht, je zwei klinische Einheiten je Tier wöchentlich.

Zuchtdiät. 800 g Reisstärke, 600 g Gerste, 400 g Dextrin, 400 g Casein (unvorbehandelt), 100 g Nährsalzmischung nach Mc Collum und Simmonds (11 g Eisencitrat, 95,5 g sek. Kaliumphosphat, 54,4 g Magnesiumsulfat, 17,3 g Kochsalz, 24 g sek. Natriumphosphat, 54 g Calciumphosphat und 130 g Calciumlactat), 100 g Vitox, 300 g Arachisöl, in dem 2–3 mg Carotin gelöst sind.

Versuchsdiet. 20 Teile Casein (auf einem Blech verteilt und auf 120° erhitzt), 15 Teile Dextrin, 35 Teile Reisstärke (24 Stunden auf 120° erhitzt), 15 Teile Arachisöl (8 Stunden bei 150° durchlüftet), 10 Teile Vitox, 5 Teile Salzmischung (wie oben).

Die zu untersuchenden Präparate werden in Arachisöl gelöst und aus kleinen Glasnäpfen verfüttert. Wenn die Tiere nicht alles sofort auslecken, wird ihnen der Rest mit der Pipette gegeben.

Wenn die Tiere ein Gewicht von 40–50 g erreicht haben, werden sie auf die Versuchsdiet gesetzt. 3mal wöchentlich werden sie auf 0,5 g genau gewogen. Bleiben die Tiere mindestens 14 Tage gewichtskonstant, fängt man mit der Verfütterung des zu prüfenden Präparates an und zwar 1mal täglich. Für jede Bestimmung werden vier Tiere gebraucht. Der Versuch soll 8 Wochen fortgesetzt werden, obwohl man gewöhnlich schon nach 3 Wochen entscheiden kann, ob ein Präparat wirksam ist oder nicht. Nach 8 Wochen erreichen die Tiere ein Gewicht von 120 g. Unwirksame Präparate führen nach höchstens 14 Tagen bei dauerndem Gewichtsabfall zum Tode. Bei Zufuhr unerschwelliger Vitaminmengen beobachtet man manchmal wochenlange Gewichtskonstanz.

I. Abelin.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Fresenius.

Eine Methodik zur Untersuchung und Identifizierung der Art der Tinte von Schriftzügen hat T. J. Ward¹⁾ angegeben. Er benutzt eine ganz feine Pipette, bei der die Auslaufspitze einen kleineren äußeren Durchmesser hat als die Breite des zu untersuchenden Schriftzuges. Man berührt mit dieser Spitze die Oberfläche der Reagensflüssigkeit

¹⁾ Analyst 59, 621 (1934).

(Wasser, Ammoniak oder eine flüchtige Säure; der Verfasser bevorzugt Essigsäure). Mittels der so mit etwas Reagens beschickten Pipette bringt man einen kleinen Reagenstropfen auf den Schriftzug, indem man ihn mit der Pipettenspitze eben berührt. Man bedeckt den Tropfen sofort mit einem Uhrglas, um Verdunstung zu verhindern und läßt ihn 2 bis 3 Minuten einwirken. Man entleert die Pipette völlig und nimmt nach der Wartezeit den Tropfen mit der Pipette auf, bringt ihn auf ein Glasplättchen und läßt ihn verdunsten. Den (bei Abwesenheit von Glycerin) trocknen Rückstand untersucht man unter dem Mikroskop und photographiert ihn.

Die Form der Krystalle ist für die einzelnen Tintenarten charakteristisch.

Unter Umständen lassen sich, trotz der geringen Mengen, weitere Anhaltspunkte durch Bestimmung des Brechungskoeffizienten gewinnen. Nach der optischen Prüfung kann man den Rückstand in Wasser oder verdünnter Säure lösen, die Lösung in mehrere Teile teilen und diese mikrochemisch weiter untersuchen. Es lassen sich so Aluminium, Kupfer, Chrom, Sulfate, Chloride, Oxalsäure, Salicylsäure und Glycerin nachweisen.

Es ist stets ein blinder Versuch an einer unbeschriebenen Stelle des Papiers auszuführen, um Störungen durch Bestandteile des Papiers zu vermeiden.

Zum Vergleich mit einer ungebrauchten Tinte kann man nicht den Eindampfungsrückstand in der oben geschilderten Art prüfen, sondern man muß mit der Tinte mit einer Kugelspitzfeder schreiben, die Schrift einige Tage alt werden lassen und dann einer Prüfung in der beschriebenen Art unterwerfen.

Die Methode eignet sich auch zur Untersuchung der Stempelfarben auf Stempelabdrücken und der mit Tintenstift hergestellten Schrift.

Sobald man die Untersuchung ausgeführt hat, muß man die der Prüfung unterworfenen Stellen des Schriftzuges bezeichnen, da man schon nach wenigen Stunden oft nicht mehr erkennen kann, an welchem Punkt die Untersuchung vorgenommen worden ist. W. Fresenius.

Berichtigungen.

In Heft 9/10 des Bandes 101 muß es auf Seite 347, Zeile 2 von unten, heißen: „0,025 mg-Mol“ statt „0,00025 mg-Mol“. Ferner muß es in demselben Heft auf Seite 361, Zeile 13 von unten, heißen: „von der Temperatur unabhängig ist“ statt „von der Temperatur abhängig ist“.

Eine Methode zur Analyse sehr kleiner Monazitmengen.

Von

Friedrich Hecht und Edith Kroupa.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

[Eingegangen am 16. Mai 1935.]

Frühere Arbeiten von F. Hecht, W. Reich-Rohrwig und H. Krafft-Ebing¹⁾ hatten sich mit der quantitativen Mikro-Gesamtanalyse von Uraniniten und Thorianiten befaßt. Da der Wunsch bestand, ähnliche Methoden nach und nach auch für andere Typen radioaktiver Mineralien ausfindig zu machen, stellten wir uns die Ausarbeitung einer Methodik zur Analyse sehr kleiner Mengen von Monazit als Vertreter der Phosphate der seltenen Erden zur Aufgabe.

Bekanntlich sind derartige Analysen von Bedeutung für das Gebiet der geologischen Zeitmessung. Dabei kommt es in erster Linie auf die möglichst exakte Bestimmung der Elemente Blei, Uran und Thorium an. Nun sind Blei und insbesondere Uran meist nur im Betrage von wenigen Hundertstel Prozenten zugegen. Blei kann in seltenen Fällen 1% überschreiten. Es war bisher üblich — vor allem bei den amerikanischen Analytikern, welche dieses Gebiet besonders pflegen — für jedes einzelne dieser Elemente einen speziellen Bestimmungsgang auszuführen²⁾, wobei mit Sondereinwagen von 5–30 g gearbeitet wurde. Kombinierte Anwendung von Makro- und Mikromethoden setzt uns jedoch nunmehr in die Lage, solche Bestimmungen mit wesentlich kleineren Mengen mit wohl derselben Genauigkeit auszuführen. Wenn mit Material gespart werden muß, kann auf Grund unserer Untersuchungen an einer einzigen Einwage von etwa 1 g die Sonderbestimmung von Blei, Uran und Thorium durchgeführt werden.

Die vorliegende Arbeit gibt einen Gang für die Gesamtanalyse, während über die Sonderbestimmung von Blei, Uran und Thorium später berichtet werden soll.

¹⁾ F. Hecht, *Mikrochemie* 10, 45 (1931); vergl. diese Ztschrft. 94, 141 (1933). — F. Hecht, *Mikrochemie* 12, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. 94, 142, 144 (1933). — F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, *Mikrochemie* 12, 281 (1933); vergl. diese Ztschrft. 96, 370 (1934). — F. Hecht und H. Krafft-Ebing, *Mikrochemie* 15, 39 (1934). — F. Hecht, *Americ. Journ. Science* [5] 27, 321 (1934). — ²⁾ Cl. N. Fenner, *Americ. Journ. Science* [5] 16, 369 (1928).

Es gibt zwei Wege für die Überprüfung der Richtigkeit eines mikroanalytischen Analysenganges: einerseits die Mikroanalyse von Mineralien, für welche genaue Makroanalysen nach bewährten Methoden vorliegen, andererseits die Mikroanalyse eines Gemisches genau eingestellter „Standard“-Substanzen, bzw. -Lösungen in den entsprechenden Mengenverhältnissen¹⁾. Wir entschieden uns prinzipiell für den letzteren Weg, folgten jedoch dem bisher bei den Arbeiten am hiesigen Institut immer eingeschlagenen Verfahren: zunächst Mikroanalyse wirklicher Mineralien nach einem vorher im wesentlichen festgelegten Analysengang, um sozusagen alle Schwierigkeiten erst einmal kennenzulernen, denn sicherlich verhält sich das einfache Gemisch mindestens in den Anfangsstadien der Analyse (Aufschluß) durchaus nicht immer genau wie das wirkliche Mineral. Dabei ergeben sich Abänderungen und Verbesserungen des ursprünglichen Ganges und werden wichtige Erfahrungen gesammelt. Erst wenn man auf diese Weise das analytische Verhalten eines Mineraltypus an einigen Stücken eingehend studiert und kennengelernt hat, d. h. also, wenn der Analytiker weiß, mit welchen Besonderheiten er zu rechnen hat, wird der Beweis für die Richtigkeit des eingeschlagenen Weges mit Hilfe von „Standard“-Gemischen zu erbringen versucht, wobei meist neuerlich Verbesserungen der Methode erzielt werden.

A. Mikroanalyse natürlicher Monazite.

Die mikroanalytische Arbeitstechnik, deren wir uns bedienten, sowie die dabei zur Verwendung kommenden Apparaturen und Gefäße sind in den erwähnten früheren Arbeiten schon mehrfach beschrieben worden (siehe Fußnote 1 auf Seite 81). Es dürfte sich daher erübrigen, hier nochmals auf die diesbezüglichen Einzelheiten einzugehen.

Aufschluß des Minerals und Bestimmung der Kieselsäure.

Etwa 20–30 mg des Minerals wurden in einen — samt einem Heraeussschen Platintauchfilter nach F. Emich — gewogenen, dünnwandigen Platintiegel der von uns stets verwendeten Größe (hohe Form, 25 ccm Inhalt, 10,5 g Gewicht) auf der Mikrowaage eingewogen. Die Einwage wurde so groß gewählt, weil die meisten Bestandteile in Mengen von unter einem Prozent bis zu wenigen Prozenten vorkommen. Auch bei der Makroanalyse derartiger radioaktiver Mineralien sind Einwagen üblich, welche größer als bei sonstigen gewöhnlicheren Mineralien sind. Diese Monaziteinwage wurde in dem Platintiegel mit 1 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und vorsichtig über einer Mikroflamme erhitzt, bis einige Minuten lang schwere Schwefelsäuredämpfe entwichen waren, jedoch nicht zur Trockne abgeraucht. Nach dem Abkühlen wurde zunächst mit 3–4 ccm Wasser und dann mit 1–1½ ccm konz. Salpetersäure verdünnt

¹⁾ Hilde Thurnwald und A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie **11**, 200 (1932); vergl. diese Ztschrft. **99**, 453 (1934).

und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich fast alles löste. Jetzt wurde durch das Platinfilter unter viermaligem Nachwaschen mit heißer Salpetersäure (1:3) in einen Porzellantiegel filtriert. Der Rückstand (Gangart) wurde durch Glühen und Mikrowägung bestimmt. Abrauchen mit Flußsäure¹⁾ und einigen Tropfen Schwefelsäure sowie darauffolgendes Glühen bei 1000° und Wägen ergab die reine Kieselsäure. Der dabei auftretende, nicht flüchtige Rückstand war nur geringfügig.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Das Filtrat wurde zur Entfernung eines Teiles der Salpetersäure bis auf etwa 2 ccm eingeeengt, dann mit Wasser auf 6—7 ccm verdünnt und bei etwa 70° mit Ammonmolybdat²⁾ gefällt. Spätere Versuche zeigten, daß die Phosphorsäurefällung durch die Anwesenheit der Schwefelsäure nicht behindert wurde. Nach kurzem Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbad ließ man über Nacht absitzen. Am nächsten Tage wurde durch ein Berliner Porzellantauchfilter (Mikrofilter) in einen Berliner Porzellantiegel (hohe Form, etwa 25 ccm Fassungsraum) filtriert³⁾. Der Niederschlag wurde in 1 ccm 10%igem Ammoniak unter schwachem Erwärmen gelöst und in einen samt Porzellanfilter bei 450° zur Gewichtskonstanz erhitzten, gewogenen Porzellantiegel übergesaugt, wobei mit ammoniakalischem Wasser nachgespült wurde. Die Lösung wurde auf ein Volumen von ungefähr 8 ccm gebracht, auf dem Wasserbad erwärmt und mit 1 ccm konz. Salpetersäure versetzt, worauf noch $\frac{1}{2}$ ccm des Ammonmolybdatreagens hinzugefügt wurde. Nach Absitzenlassen über Nacht wurde filtriert und wie das erstemal warm gewaschen. Das Filtrat wurde zu dem inzwischen eingeeengten ersten Filtrat gesaugt. Tiegel, Filter und Niederschlag wurden im Trockenschrank bei 105° vorgetrocknet, dann bei 450° im elektrischen Ofen erhitzt und als $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$ ausgewogen⁴⁾. Zur Aufnahme der Filtrate eignet sich zweckmäßig ein etwas größerer Porzellantiegel (etwa 40 ccm Fassungsraum, hohe Form).

Entfernung des Molybdäns.

Die vereinigten Filtrate wurden auf dem Wasserbad eingeeengt, bis keine Volumverminderung mehr eintrat, worauf allmählich Salzsäure⁵⁾ zugesetzt wurde. Nun wurde der bedeckte Tiegel (Uhrglas oder gestielte

¹⁾ Mercksche Flußsäure p. a. wurde aus einer Platinretorte 2mal destilliert, wobei das erstemal etwas Kaliumpermanganat zugesetzt wurde.

— ²⁾ Biltzsches Reagens: 100 ccm enthalten 8 g Ammonmolybdat, 20 g Ammonnitrat, 25 ccm Salpetersäure. Für 1 mg P_2O_5 genügen 0,5 ccm Reagens. Zur Fällung wurde stets eine Menge verwendet, welche nach dieser Vorschrift für einen Gehalt des Minerals von 30% P_2O_5 ausgereicht hätte.

— ³⁾ Waschflüssigkeit: 100 ccm enthalten 1 ccm Salpetersäure und 2 g Ammonnitrat. Der Niederschlag wird mit warmer Waschflüssigkeit gewaschen.

— ⁴⁾ Als Mikromethode ausgearbeitet von H. Krafft-Ebing, Dissertation, Wien 1934.

— ⁵⁾ Wenn nichts anderes angegeben, ist unter „Salzsäure“ usw. stets die konzentrierte Säure gemeint.

Glaskugel!) so lange auf dem Wasserbad weiter erhitzt, bis die Entwicklung nitroser Gase aufgehört hatte. Sodann wurde abermals Salzsäure (in beiden Fällen je $1\frac{1}{2}$ –2 ccm) zugesetzt. Trat eine neuerliche Gasentwicklung ein, so wurde nach dem Aufhören noch ein drittes Mal Salzsäure zugefügt und hierauf eingedampft, bis keine weitere Volumverminderung erfolgte, also im wesentlichen nur noch Schwefelsäure übrig war. Die Vertreibung der Salpetersäure durch Salzsäure war deshalb notwendig, weil dabei gleichzeitig die Ammonsalze zerstört wurden. Ein Abrauchen der Schwefelsäure bei Gegenwart von Ammonsalzen hätte Spritzen zur Folge gehabt. Außerdem werden erfahrungsgemäß die Porzellantiegel durch heiße konz. Schwefelsäure etwas angegriffen. Nun wurde bis zum eben beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser auf etwa 10 ccm verdünnt, auf dem Wasserbad erwärmt und nunmehr durch ein Mikrogaseinleitungsrohr Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Das Einleitungsrohr wurde mit Schwefelwasserstoffwasser abgespritzt, der Tiegel bedeckt und auf das Wasserbad gestellt, bis keine Gasblasen von Schwefelwasserstoff mehr aufstiegen. Das Uhrglas wurde nun mit heißem Wasser abgespritzt und die Flüssigkeit wieder auf etwa 9–10 ccm eingedampft, worauf neuerlich Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Dasselbe wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Nach dem dritten Einleiten wurde die Lösung durch ein Porzellanfilter in einen Porzellantiegel gesaugt und dort nach anfänglichem Bedecken mit einem Uhrglas eingedampft. Als Waschflüssigkeit bei der Filtration diente schwach salzsaures Schwefelwasserstoffwasser. Der Tiegel mit dem Niederschlag von Molybdänsulfid wurde mit einem Uhrglas bedeckt, welches in der Mitte ein enges, kreisrundes Loch hatte, in welches der Stiel des Porzellanfilters paßte. Das Sulfid wurde zum Zweck doppelter Fällung mit 1–2 ccm Königswasser auf dem Wasserbad gelöst, sodann wurde allmählich die Salpetersäure durch Salzsäure ersetzt (Wasserbad), fast zur Trockne verdampft, der ausgeschiedene Schwefel mit dem Filter gründlich zerdrückt, der Rückstand mit 8–10 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und in der schon beschriebenen Weise dreimal Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt. Beim Eindampfen schied sich immer noch etwas Molybdänsulfid ab, welches abfiltriert werden mußte (Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser, wie beschrieben).

Auf diese Weise gelingt es, ohne Anwendung einer Mikrodruckflasche¹⁾ die Hauptmenge des Molybdäns zu entfernen. Wir arbeiteten versuchsweise auch mit einer solchen, fanden aber ihre Verwendung nicht besonders handlich, so daß wir gerne den Nachteil etwas längerer Zeitdauer, den unsere Methode gegenüber jener hat, in Kauf nahmen, zumal auch bei Anwendung von Mikrodruckflaschen weder die doppelte Fällung des Molybdänsulfids vermieden

¹⁾ A. Benedetti-Pichler und F. Schneider, Mikrochemie, Emich-Festschrift S. 15 (1930).

werden konnte, noch auch eine völlig restlose Entfernung des Molybdäns gelang. Die in unserem Fall nach der Phosphorsäurefällung zurückbleibende Molybdänmenge ist zu groß. Bei Anwendung von nur einigen Milligramm phosphatischen Minerals mögen die der Fällung entgehenden Molybdänsuren praktisch gänzlich bedeutungslos sein, da in diesem Fall viel weniger Molybdänsulfid entfernt zu werden braucht und weniger Molybdän in Lösung bleibt. Ein Arbeiten mit derart kleinen Einwagen verbot sich aber, wie erwähnt, von selbst wegen der ungünstigen Zusammensetzung der Monazite.

Trennung des Eisens, Aluminiums, Thoriums und der seltenen Erden von Uran, Calcium und Magnesium.

Die Lösung (Filtrat) wurde auf dem Wasserbad möglichst weit eingedampft und mit 2 Tropfen konz. Salpetersäure oxydiert. Dann wurde auf etwa 8 *ccm* verdünnt, mit 0,5 *g* Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und bis zum starken Vorwalten des Geruches ammoniakalisch gemacht. Nach $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen der Hydroxyde (Eisen, Aluminium, Thorium und seltene Erden) im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad wurde durch ein Porzellanfilter in einen Porzellantiegel abgesaugt. Als Waschflüssigkeit diente eine ungefähr 5%ige, stark ammoniakalische Ammonchloridlösung. Bei nicht genügendem Ammoniakzusatz gehen seltene Erden in Lösung. Das Filtrat wurde eingeeengt. Sobald die Lösung zum Spritzen neigte (Aufsteigen von Gasblasen), wurde salzsauer gemacht. Der Niederschlag wurde zum Zweck doppelter Fällung in verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wurde in einen anderen Porzellantiegel gesaugt. Man kann aber auch das Filter aus einem Bechergläschen mit verdünnter heißer Salzsäure durchspülen und das Spülwasser in dem Porzellantiegel auffangen, welcher die salzsaure Lösung der Hydroxyde enthält. Nunmehr wurde die Fällung in der gleichen Weise wiederholt, jedoch mit 5%iger stark ammoniakalischer Ammonnitratlösung gewaschen und das Filtrat mit dem ersten vereinigt.

Die eingedampften Filtrate wurden, sobald sich eine Kruste zu bilden begann, mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad so lange behandelt, bis alles Hydroxylamin und die Ammonsalze zerstört waren (bedeckter Tiegel). Dann wurde eingedampft, mit einer Mikroflamme bis zum beginnenden Entweichen der Schwefelsäure erhitzt, erkalten gelassen, mit Wasser verdünnt und durch ein Porzellanfilter in einen Platintiegel übergesaugt. Hier wurde nach Eindampfen die Schwefelsäure vollends abgeraucht, wobei sich die in der Mitte durchlochten Uhrgläser gut bewährten. Der Rückstand (Sulfate) wurde in $\frac{1}{2}$ *ccm* 20%iger Salzsäure und 6–7 *ccm* Wasser gelöst, nochmals mit 0,5 *g* Hydroxylamin versetzt und nach 10 Minuten Erwärmen auf dem Wasserbad mit kohlenstofffreiem Ammoniak stark ammoniakalisch gemacht. Die Filtration erfolgte in der schon vorher beschriebenen Weise (Waschen mit ammoniakalischem Ammonnitratlösung), das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen; das Hydroxylamin und die Ammonsalze wurden mit

Salpetersäure zerstört. Die bei dieser zweiten Trennung ausfallenden Niederschläge waren stets geringfügig. Die beiden Hydroxydniederschläge wurden zunächst aufbewahrt.

Trennung und Bestimmung von Uran, Calcium und Magnesium.

Die von den Ammonsalzen und dem Hydroxylamin befreiten Filtrate wurden zur Trockne verdampft; der Rückstand wurde schwach erhitzt, bis zunächst noch vorhandene minimale Mengen von Schwefelsäure entfernt waren, und dann in 0,25 *ccm* Salzsäure (20%ig), sowie 3 *ccm* Wasser gelöst. Nunmehr wurden in der vorher geschilderten Weise die letzten Reste von Molybdän als Sulfid entfernt. Ein kleiner Teil des Molybdäns verbleibt auch in den Hydroxydniederschlägen. Dies war, wie erwähnt, auch bei Anwendung von Druckflaschen nicht anders. Nach dem Abfiltrieren des Molybdänsulfids wurde eingedampft, mit 3 *ccm* Wasser und 2 Tropfen Salzsäure aufgenommen und in einen samt Porzellanfilter gewogenen Porzellantiegel übergesaugt. In diesem wurde unter Abpuffern mit Ammonacetat eine Oxinfällung vorgenommen¹⁾. Die Fällung wurde abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und gewogen. In keinem Fall war der Niederschlag gewichtsmäßig bedeutend und rot gefärbt, welche Farbe dem Uranoxin entsprochen hätte. Man konnte also annehmen, daß in den untersuchten Mineralien irgend größere Uranmengen nicht vorhanden waren²⁾. Meist fielen an dieser Stelle Spuren von Eisen als schwärzliches Oxin aus.

Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel eingedampft, der Rückstand mehrmals mit konz. Salpetersäure abgeraucht, um die Salzsäure zu entfernen, und dann schwach geglüht. Es blieben Calciumsulfat und Magnesiumsulfat zurück, welche in 1 *ccm* Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst wurden. Dann wurde eingedampft. Der Rückstand wurde in heißem Wasser und 1 Tropfen 2 n-Essigsäure gelöst, die Lösung in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher gesaugt und das Calcium als Pikrolat³⁾ gefällt und bestimmt. Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel eingedampft und der Rückstand nach mehrmaligem Abrauchen mit Salpetersäure stark geglüht. Der das Magnesium enthaltende Rückstand wurde in 1 *ccm* Wasser und einigen Tropfen Salzsäure gelöst, die Lösung stark ammoniakalisch gemacht, durch ein Porzellanfilter von allenfalls ausfallenden minimalen Verunreinigungen (Eisen) abfiltriert und in einem gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher aufgefangen. In diesem wurde das Magnesium mit 1%iger, alkoholischer Oxinlösung

¹⁾ F. Hecht und H. Krafft-Ebing, a. a. O. S. 45. — ²⁾ Die Uranbestimmung muß nach einer Spezialmethode, die in einer späteren Arbeit beschrieben werden wird, mit einer größeren Einwage ausgeführt werden. — ³⁾ R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig, diese Ztschrft. 86, 98 (1931).

als Magnesiumoxin¹⁾ gefällt. Auf diese Weise fällt es stets schön krystallinisch und rein gelb aus, ohne durch Spuren von Eisenoxin verfärbt zu sein.

Trennung des Thoriums und der seltenen Erden von Eisen und Aluminium.

Die beiden früher erwähnten Hydroxydniederschläge wurden in verdünnter heißer Salpetersäure (etwa 1:5) gelöst. Man muß anfangs mit 2 *ccm* Wasser übergießen und darf erst dann tropfenweise konz. Salpetersäure zufließen lassen, da entstandene Carbonate Gasentwicklung verursachen. Gegebenenfalls kann auch ein durchlochtetes Uhrglas aufgesetzt werden. Die Lösungen wurden in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt und dort eingedampft. Um die Bildung eines Gemisches von Salz- und Salpetersäure zu verhindern, welches den Platintiegel angegriffen hätte, mußten eben vorher die endgültigen Hydroxydniederschläge mit Ammonnitratlösung gewaschen werden, da die Erden in salpetersaurer Lösung gefällt werden sollen. Eindampfen einer salzsauren (Ferrichlorid enthaltenden) Lösung würde auch etwas Platin lösen. Der Eindampfdruckstand wurde mit $\frac{1}{2}$ *ccm* konz. Salpetersäure und 7 *ccm* Wasser aufgenommen, auf dem Wasserbad erwärmt und tropfenweise mit 3 *ccm* kalt gesättigter Oxalsäurelösung gefällt. Nach 1stündigem Erwärmen des bedeckten Tiegels auf dem Wasserbad wurde über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag in einen samt Filter gewogenen Platintiegel filtriert. Als Waschflüssigkeit diente eine heiße Oxalsäurelösung, welche durch Verdünnen von kalt gesättigter Oxalsäurelösung auf das Dreifache bereitet worden war. Der Tiegel mit dem Niederschlag wurde zunächst auf dem Wasserbad, dann im Trockenschrank bei 110° vorgetrocknet und nunmehr im elektrischen Ofen allmählich auf 1000° erhitzt und gewogen. Der geglühte Niederschlag besteht aus Thoriumoxyd und dem weitaus größten Teil der seltenen Erden. Das Filtrat wurde tropfenweise ammoniakalisch gemacht (bis zum schwachen Vorwalten des Geruches), worauf wieder mit 2–3 Tropfen Salpetersäure angesäuert und auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Falls sich ein geringfügiger Niederschlag bildete (was nicht immer der Fall ist), wurde am nächsten Tag durch das Platinfilter abfiltriert (Waschen mit einem heißen, auf das Dreifache verdünnten Gemisch gleicher Teile kalt gesättigter Ammonoxalat- und Oxalsäurelösung). Das Glühen erfolgte in der eben beschriebenen Weise. Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel soweit als möglich eingedampft, dann im bedeckten Tiegel mit 2–3 *ccm* Königswasser behandelt und nach dem Aufhören der Gasentwicklung und nach Abspritzen des Uhrglases zur Trockne verdampft. Man läßt 2 Stunden auf dem Wasserbad stehen,

¹⁾ R. Strebinger und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 319 (1929); vergl. diese Ztschrft. 82, 352 (1930).

wobei sich eine blasige Kruste (enthaltend Oxalsäure, Eisen, Aluminium, Reste von seltenen Erden) bildet. Dann wurde der Tiegel in einen Trockenschrank gestellt, welcher allmählich auf etwa 200° erhitzt wurde, und nach dem Aufhören der Entwicklung von Dämpfen auskühlen gelassen. Nunmehr war die Oxalsäure gänzlich entfernt. Der Rückstand wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst, eingedampft und 4–5mal mit einigen Tropfen Wasser + Salpetersäure abgeraucht. Nach dem Auflösen des Rückstandes in einigen Tropfen Salpetersäure + 1 *ccm* Wasser wurde die Lösung mit heißem Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt und darin eingedampft. Hierauf wurde mit 1 Tropfen Salpetersäure (etwa 0,025 *ccm*) und 1 *ccm* Wasser aufgenommen, mit $\frac{1}{2}$ *ccm* kalt gesättigter Oxalsäurelösung und 0,25 *ccm* kalt gesättigter Ammonoxalatlösung versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde lang im bedeckten Tiegel auf dem Wasserbad erwärmt. Es fielen stets noch einige Zehntel Milligramm seltener Erden aus. Diese wurden abfiltriert und genau wie die zweite Fraktion der seltenen Erden behandelt.

Trennung und Bestimmung von Eisen und Aluminium.

Das Filtrat nach der letzten Fraktion der seltenen Erden wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen und eingedampft. Die Oxalsäure wurde in der gleichen Weise wie beim ersten Male zerstört, was angesichts der geringeren Menge in wesentlich kürzerer Zeit erfolgte. Der Rückstand wurde in 0,1 *ccm* Salzsäure und 1 *ccm* heißem Wasser gelöst; Eisen und Aluminium wurden mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt (zur Entfernung von allenfalls noch vorhandenen kleinen Mengen Molybdän), der Niederschlag wurde auf ein Porzellanfilter filtriert, mit ammoniakalischer Ammonchloridlösung gewaschen und in 1 *ccm* Wasser und 0,1 *ccm* Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde durch das Filter in einen gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt und in der von F. Hecht und H. Krafft-Ebing (a. a. O.) beschriebenen Weise nach Abpuffern mit Ammonacetat mittels Oxins gefällt (Eisenoxin + Aluminiumoxin). Nach Auswägen der Summe der Oxinniederschläge wurden diese, wie dort beschrieben, in Eisessig gelöst; die Lösung wurde in einen Porzellantiegel gesaugt und eingedampft; der Rückstand wurde schwach geglüht (Bedecken mit Oxalsäure ist nach unseren Erfahrungen keineswegs unbedingt nötig). Der Rückstand wurde mit 1 *ccm* Königswasser behandelt, die Lösung eingedampft und der nunmehrige Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst. Das Eisen wurde bei Gegenwart von 0,1 *g* Weinsäure in ammoniakalischer Lösung als Sulfid gefällt, dieses in verdünnter Salzsäure gelöst und neuerlich in einem Jenaer Mikrofilterbecher als Eisenoxin bestimmt. Die Differenz zwischen der Summe der Oxinniederschläge und dem Eisenoxin ergab die ursprünglich vorhandene Menge Aluminiumoxin.

Trennung des Thoriums von den seltenen Erden und seine Bestimmung.

Die Oxyde des Thoriums und der seltenen Erden, deren Wägung ihre Summe ergeben hatte, mußten in Nitrate umgewandelt werden. Zu diesem Zweck wurden von den zwei bis drei Fraktionen der Oxyde die zweite und, falls vorhanden, auch die dritte, im Platintiegel samt dem Filter mit je 3 Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht. Die Rückstände wurden in 1 ccm Salpetersäure (1:1) gelöst und in ein- und denselben Porzellantiegel übergesaugt [Nachspülen mit verdünnter, heißer Salpetersäure (1:2 oder 1:1)]. Die erste (Haupt-) Fraktion wurde 1 Stunde lang auf dem Wasserbad mit konz. Salpetersäure digeriert und die Lösung dann unter Nachspülen mit heißer Salpetersäure (1:2 oder 1:1) in einen Porzellantiegel übergesaugt und darin eingedampft. Der beträchtliche unlösliche Rückstand wurde nach dem Vertrocknen auf dem Wasserbad mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, der Aufschluß in 10–12 ccm Wasser + 1 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad soweit als möglich gelöst, wobei schwerlösliche Kaliumdoppelsulfate der Erden zurückblieben. Man könnte zwar deren Bildung durch Anwendung von Natriumpyrosulfat entgegen¹⁾, doch sind die verschiedenen nachfolgenden Ammoniakfällungen zur Entfernung des Sulfat-Ions keinesfalls zu vermeiden. Die Lösung samt den Doppelsulfaten wurde stark ammoniakalisch gemacht und nach ½stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad durch das Platinfilter filtriert. Es ist nicht zu verhindern, daß dabei derjenige (geringfügige) Teil der seltenen Erden, welcher bei der Aufschlußschmelze durch die Filterplatte in den hohlen Stiel des Platinfilters gedrungen ist, nunmehr im Filtrat ausfällt. Er muß durch ein Porzellan- oder Platinfilter gesondert filtriert werden. Beide Anteile des noch sulfathaltigen Niederschlags wurden mit stark ammoniakalischer, 5%iger Ammonnitratlösung gewaschen und in heißer Salpetersäure gelöst. Diese Lösungen wurden mit der vorhin erwähnten, ebenfalls sulfathaltigen Lösung der zweiten (gegebenenfalls zweiten und dritten) Fraktion vereinigt, worauf zur völligen Entfernung der Sulfate doppelte Fällung mit Ammoniak vorgenommen wurde. Der dabei gebildete letzte Hydroxydniederschlag (Porzellanfilter) wurde in heißer Salpetersäure (1:2) gelöst und diese Lösung mit dem in Salpetersäure gelösten Anteil der ersten Fraktion vereinigt. Man könnte die Frage aufwerfen, warum die erste Fraktion (Hauptanteil) nicht besser mit Schwefelsäure abgeraucht, statt mit Salpetersäure digeriert wurde. Dies wurde in der Tat bei anderen als den in dieser Arbeit angeführten Analysen gelegentlich versucht, doch blieb einerseits noch immer sehr viel von der Schwefelsäure nicht aufgeschlossener Rückstand von Oxyden des Thoriums und der seltenen Erden

¹⁾ Praktische Versuche ergaben allerdings auch in diesem Fall angesichts der dabei auftretenden Konzentrationsverhältnisse die Bildung schwerlöslicher Verbindungen.

zurück, anderseits kann beim Abrauchen der relativ großen Menge der Oxyde (13–15 mg) durch Verstopfen des Filterrohrs leicht plötzliches Verspritzen der Substanz erfolgen. Hingegen ist es doch sehr zweckmäßig, diese großen Mengen an Oxyden durch Behandeln mit Salpetersäure vor dem Aufschluß mit Pyrosulfat wesentlich zu verringern, da die sonst entstehenden großen Mengen schwer löslicher Doppelsulfate bei der Überführung in die Nitate Schwierigkeiten bereiten können.

Waren schließlich in der beschriebenen Weise alle seltenen Erden und das Thorium in die Nitate übergeführt, so wurde die Trennung des Thoriums von den Erden genau in der in einer früheren Arbeit¹⁾ angegebenen Art durch 2–3malige Fällung des Thoriums als Peroxydhydrat mit Ammonnitrat und Wasserstoffsuperoxyd vorgenommen. Die letzte Trennung erfolgte in einem samt Filter gewogenen Platintiegel. Das Thoriumperoxydhydrat wurde nach Vortrocknen auf dem Wasserbad und im Trockenschrank bei 105° schließlich im elektrischen Ofen bei etwa 1000° zu Oxyd geglüht. Durch Abziehen des so gefundenen Thoriumoxyds von der früher erhaltenen Summe aller drei Fraktionen ergab sich die ursprünglich vorhandene Menge an seltenen Erden.

Nach der beschriebenen Methode wurden zwei nordamerikanische Monazite analysiert, und zwar: Monazit von West Portland und Monazit von Glorieta.

Resultate.

	1.		2.	
	mg	%	mg	%
Einwage	23,651	—	22,145	—
Gangart	0,758	3,21	0,657	2,97
(davon SiO ₂)	(0,556)	(2,35)	(0,632)	(2,85)
Al ₂ O ₃	0,163	0,69	0,149	0,67
Fe ₂ O ₃	0,496	2,10	0,210	0,95
CaO	0,233	0,99	0,011	0,05
MgO	0,133	0,56	0,150	0,68
Seltene Erden	14,683	62,09	12,924	58,36
ThO ₂	1,006	4,25	2,363	10,67
P ₂ O ₅	6,478	27,39	5,778	26,09
Einwage für Glühverlust . .	19,935	—	16,931	—
Glühverlust	0,119	0,60	0,291	1,72
	101,88%		102,16%	

1. von West Portland, Quebec, Canada.

2. von Glorieta, New Mexico, U. S. A.

¹⁾ F. Hecht, Mikrochemie 12, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. 94, 142, 144 (1933); Americ. Journ. Science [5] 27, 321 (1934).

Diskussion der Resultate.

Die so erhaltenen Endsummen erscheinen sehr hoch. Es ist aber zu bedenken, daß nach allen bisherigen Monazitanalysen anderer Autoren¹⁾ durchschnittlich rund 30% Ce_2O_3 vorliegen, welche bei unserer Analysenmethode selbstverständlich als CeO_2 ausgewogen und auch in der Tabelle der Resultate als solches in Rechnung gesetzt wurden. Bei dieser Menge Ce_2O_3 beträgt der Unterschied gegenüber CeO_2 bereits ungefähr 1 ½ % des Minerals! Man darf also wohl von den erhaltenen Endsummen der Mineralanalysen ungefähr 1 ½ % in Abzug bringen und bekommt so die Endsummen 100,4 und 100,65 %. Da auch das Eisen als FeO vorliegen dürfte²⁾, hätte man bei der Analyse von West Portland vielleicht noch weitere 0,2 %, bei der von Glorieta 0,1 % abzuziehen. Die so erhaltenen Endsummen wären demnach 100,2 und 100,55 %. Diese sind jedoch für den West Portland-Monazit um 0,05 % PbO und 0,1 % U_3O_8 , sowie für den Glorieta-Monazit um 0,4 % PbO und 0,3 % U_3O_8 zu erhöhen. Infolgedessen wäre die Gesamtsumme für das Mineral von West Portland etwa 100,35 %, für das von Glorieta ungefähr 101,25 %. Die Bestimmung von Blei und Uran erfolgte wegen ihrer Wichtigkeit für die geologische Altersbestimmung nach besonderen kombinierten Makro- und Mikromethoden in größeren Einwägen, wie in der Einleitung erwähnt wurde. Darüber wird in einer späteren Arbeit berichtet werden. In dem hier beschriebenen Analysengang wird das Blei zusammen mit dem Molybdänsulfid entfernt.

B. Überprüfung der Methode an einem künstlichen Gemenge.

Die eben geschilderte Methode sollte nun mit Hilfe eines künstlichen Gemenges überprüft werden, wobei die Bestimmung von Mangan, sowie prinzipiell auch die von Blei und Uran einbezogen werden sollte, unbeschadet der Tatsache, daß für letztere beiden Elemente eben im Hinblick auf die geologische Bedeutung bei einem natürlichen Monazit eine Spezialbestimmung erforderlich ist. Auch Mangan wurde öfters in natürlichen Monaziten gefunden. Aus diesen Gründen wurden von diesen Elementen Mengen beigemischt, die nicht weniger als 1% betragen, da sonst die Genauigkeit allzu gering geworden wäre. Es wurden einige neu überprüfte Lösungen benutzt, welche noch von früheren Arbeiten anderer Mikroanalytiker stammten, zum Teil wurden derartige Lösungen neu hergestellt oder „Makro“-Lösungen exakt verdünnt oder feste Substanzen eingewogen.

a) „Standardlösungen“ bzw. „-substanzen“.

Al: eine $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, von der, nach der Oxinmethode gestellt, 10 ccm 0,841 mg Al_2O_3 entsprachen.

Fe: eine FeCl_3 -Lösung, von der, nach der Oxinmethode gestellt, 10 ccm 0,872 mg Fe_2O_3 entsprachen.

P_2O_5 : eine Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, von der 10 ccm 1,718 mg P_2O_5 entsprachen (Stellung als $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3$).

¹⁾ C. Doelter und H. Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie III, 1, S. 554 (1918). — ²⁾ Leider ist bis jetzt noch keine Mikromethode zur direkten Bestimmung des Oxydationsgrades von Cer und Eisen in derartigen Mineralien bekannt; sie dürfte auch auf beträchtliche Schwierigkeiten stoßen.

Mn: eine $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, welche makromethodisch als Pyrophosphat gestellt worden war, wurde auf das 10fache verdünnt. 10 ccm dieser verdünnten Lösung entsprachen 20,548 mg $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 19,111 \text{ MnO}$.

Mg: eine MgCl_2 -Lösung, welche makromethodisch als Pyrophosphat gestellt worden war, wurde auf das 10fache verdünnt. 10 ccm dieser verdünnten Lösung entsprachen 12,60 mg MgO.

Die folgenden Lösungen wurden von uns eigens für die Zwecke der vorliegenden Arbeit eingestellt.

Ca: eine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde nach der Pikrolatmethode gestellt. In 20 ccm wurden gefunden:

8,488 mg Ca-Pikrolat, entsprechend 0,670 mg CaO;

8,482 mg Ca-Pikrolat, entsprechend 0,670 mg CaO;

10 ccm entsprachen daher: 0,335 mg CaO.

U: eine $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde nach der Oxinmethode gestellt. Je 3 ccm wurden einer Mikrobürette entnommen. In 3 ccm wurden gefunden:

133,63 mg U-Oxin, entsprechend 53,36 mg U_3O_8

134,30 mg U-Oxin, entsprechend 53,62 mg U_3O_8 ,

10 ccm entsprachen demnach im Mittel 178,3 mg U_3O_8 (größte Abweichung vom Mittel; $\pm 0,25\%$).

Th: eine $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung wurde durch Fällung als Oxalat und Glühen zu Oxyd¹⁾ mit Hilfe von Platintiegel und -filter mikromethodisch gestellt.

12 ccm²⁾ Th-Lösung ergaben . 9,332 mg ThO_2

9,300 mg ThO_2

9,357 mg ThO_2

im Mittel demnach 9,330 mg ThO_2

10 ccm demnach 7,775 mg ThO_2

(größte Abweichung vom Mittel: $\pm 0,3\%$).

Pb: eine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurde mit Hilfe von Platintiegel und -filter mikromethodisch als Sulfat gefällt und bestimmt:

17 ccm²⁾ Pb-Lösung ergaben: 5,524 mg PbSO_4 , entspr. 3,774 mg Pb,

24 ccm²⁾ Pb-Lösung ergaben: 7,781 mg PbSO_4 , entspr. 5,316 mg Pb,

das sind auf 10 ccm berechnet: 2,391 mg PbO,

2,386 mg PbO,

demnach im Mittel: 2,388 mg PbO (größte Abweichung vom Mittel: $\pm 0,15\%$).

Seltene Erden: eine Nitratlösung seltener Erden, welche von H. Krafft-Ebing (a. a. O.) aus einem Präparat seltener Erden aus St. Joachimsthaler Pechblende bereitet worden war, wurde mit einer CeCl_2 -Lösung (Merck) versetzt, die, bezogen auf Oxyd, etwa den gleichen Gehalt aufwies. Nun wurde mit Oxalsäure gefällt, die filtrierten Oxalate wurden gegläht. Das Präparat war tiefgelb gefärbt.

SiO_2 : es wurde gepulverter, reinster Bergkrystall verwendet. Von diesem wurden 0,3901 g in einem Platintiegel mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht. Dabei verflüchtigten sich 0,3873 g. Der Bergkrystall wies also einen Reinheitsgrad von 99,28% SiO_2 auf.

b) Herstellung des „künstlichen Monazites“.

In einem 500 ccm-Meßkolben wurden die Lösungen von Al, Fe, Ca, Mg, Mn, U zusammengemischt, und zwar wurden verwendet:

¹⁾ F. Hecht und H. Krafft-Ebing, a. a. O. — ²⁾ Es wurden geeichte Pipetten dieses Inhaltes benutzt.

100 ccm Al-Lösung	= 8,41 mg Al_2O_3 ;
100 ccm Fe-Lösung	= 8,72 mg Fe_2O_3 ;
200 ccm Ca-Lösung	= 6,70 mg CaO ;
5 ccm der auf das 10fache verdünnten U-Lösung . . .	= 8,915 mg U_3O_8 ;
5 ccm der Mg-Lösung	= 6,30 mg MgO ;
2 ccm der Mn-Lösung	= 4,11 mg Mn_3O_4 .

Dieses Gemenge wurde auf 500 ccm aufgefüllt. Es war schwach sauer, da die einzelnen Lösungen etwas freie Säure enthielten.

Es wurden für die Analyse unter Benutzung geeichter Pipetten verwendet:

- 46 ccm des Gemenges, enthaltend Al, Fe, Ca, Mg, U, Mn;
- 13 ccm der auf das 10fache verdünnten Bleilösung;
- 46 ccm der auf das 10fache verdünnten Thoriumlösung;
- 46 ccm der Ammonphosphatlösung.

Die sich auf diese Weise ergebende prozentische Zusammensetzung des künstlichen Gemenges ist aus der Tabelle auf S. 98 zu ersehen. In natürlichen Monaziten sind im allgemeinen etwas mehr seltene Erden (etwa 50 bis 60 %) enthalten. Thoriumoxyd kann in größerer, aber auch in geringerer Menge vorhanden sein (siehe Analysenresultate auf S. 90). Dafür waren bei dem künstlichen Gemenge die Prozentgehalte an Calcium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Uran, allenfalls auch Blei¹⁾ gegenüber natürlichen Monaziten etwas erhöht, um bei dieser Kontrolle des Analysenganges die Genauigkeit der Bestimmung der Nebenmengen nicht allzu sehr herabzusetzen.

In einen auf der Mikrowaage samt einem Platinfilter gewogenen Platintiegel wurden rund 0,6 mg Bergkrystall eingewogen; der Tiegel wurde sodann im elektrischen Ofen bei 1000° gewichtskonstant geglüht. Die Differenz ergab die genaue Einwage an Bergkrystall²⁾. Das Platinfilter wurde bei der Wägung selbstverständlich neben den Tiegel auf die Waagschale gestellt. Nun wurden rund 13,7 mg des Präparates „Seltene Erden“ dazu gewogen und im elektrischen Ofen bei 1000° gewichtskonstant geglüht. Die Differenz ergab die genaue Einwage an seltenen Erden. Inzwischen waren 46 ccm des Gemenges, enthaltend Al, Fe, Ca, Mg, U, Mn + 13 ccm der verdünnten Bleilösung + 46 ccm der verdünnten Thoriumlösung in einem Jenaer Becherglas zur Trockne verdampft und 5mal mit Salpetersäure abgeraucht worden, um alles in Nitrate zu verwandeln. Der Rückstand wurde in einigen ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und durch ein Porzellanfilter in den Platintiegel übergesaugt, wobei mehrmals gründlich mit heißem Wasser und verdünnter Salpetersäure nachgespült wurde. Dabei wurde ein Volumen von etwa 15 ccm erreicht. Diese Lösung wurde

¹⁾ Es lagen uns jedoch gelegentlich Monazite zur Analyse vor, welche über 1 % Blei enthielten, z. B. vom Huron Claim, Manitoba, Canada. —

²⁾ Der Bergkrystall wurde praktisch als reine SiO_2 betrachtet und als solche in Rechnung gesetzt.

zur Trockne verdampft. In einem anderen Jenaer Becherglas waren 46 *ccm* der Ammonphosphatlösung zur Trockne verdampft und 5mal mit konz. Salpetersäure abgeraucht worden, um kleine Mengen von Kieselsäure abzuscheiden, welche darin gelöst waren. Der Rückstand wurde in heißem Wasser aufgenommen und durch ein Porzellanfilter in der gleichen Weise wie früher in denselben Platintiegel übergesaugt, wobei gründlich mit heißem Wasser und verdünnter Salpetersäure nachgespült wurde. Es wurde dabei wieder ein Volumen von ungefähr 15 *ccm* erreicht.

c) Ausführung der Analyse.

Aufschluß und Bestimmung der Kieselsäure.

Die Lösung wurde in diesem Stadium mit 1½ *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad so weit als möglich verdampft. Dann wurde mit einem Uhrglas bedeckt und über freier Flamme ganz vorsichtig unter zeitweisem kurzen Lüften des Uhrglases nur gerade so lange erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe aufstiegen. Auf diese Weise wurde die Salpetersäure aus den Nitraten vertrieben und gleichzeitig der Sulfataufschluß der natürlichen Monazite nachgeahmt, nach welchem ein Gemisch von Sulfaten und Phosphaten vorliegt. Es wurde einige Minuten lang weiter erhitzt und dann erkalten gelassen. Hierauf wurde mit einigen *ccm* Wasser verdünnt, das Uhrglas mit heißer Salpetersäure (1:1) abgespritzt und der Lösung noch 1 *ccm* Salpetersäure zugefügt. Es wurde einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich fast alles (mit Ausnahme von SiO_2) auflöste. Bei einem Volumen von ungefähr 6–7 *ccm* wurde durch das Platinfilter filtriert, mit heißer Salpetersäure (1:2) nachgewaschen und das Filtrat in einem Porzellantiegel aufgefangen. Der Tiegel samt Filter und Niederschlag wurde auf dem Wasserbad vorgetrocknet und sodann im elektrischen Ofen bei 1000° gewichtskonstant geglüht. Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure ergab die hierbei flüchtige Kieselsäure. Der verbleibende Rückstand im Ausmaß von einigen Zehntel *mg* wurde mit ein paar Tropfen konz. Schwefelsäure bis zum Entweichen weißer Dämpfe erhitzt und nach dem Erkalten mit Salpetersäure (1:1) versetzt, wobei alles glatt in Lösung ging. Zurückwägen von Tiegel samt Filter ergab innerhalb der Fehlergrenzen wieder das Anfangsgewicht. Die Lösung des Rückstandes wurde mit der Hauptlösung vereinigt.

Trennung und Bestimmung von Mangan, Uran, Calcium und Magnesium.

Nunmehr wurde wie bei der vorhin beschriebenen Mikroanalyse natürlicher Monazite weiter verfahren, wobei sich jedoch gewisse Abänderungen bei der Trennung von Mangan, Uran, Calcium und Magnesium ergaben. Nach der bereits geschilderten letzten Zerstörung des Hydroxyl-

amins und der Ammonsalze sowie der Entfernung von kleinen Resten Molybdän mittels Schwefelwasserstoffs wurde der Eindampfrückstand in einem Porzellantiegel mit 0,2 *ccm* Salzsäure und 2 *ccm* Wasser aufgenommen, mit 0,3 *ccm* Bromwasser versetzt und stark ammoniakalisch gemacht. Der Tiegel wurde mit einem Uhrglas bedeckt und $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dabei schied sich ein Niederschlag aus, welcher das Mangan, Spuren Eisen und das Uran (letzteres wegen des Kohlensäuregehaltes des Ammoniaks nicht quantitativ) enthielt. Nun wurden 1–2 *ccm* frisch bereiteter konz. Ammoncarbonatlösung in der Kälte zugefügt und die Lösung auf einem Wasserbad soweit angewärmt, daß noch keine Zersetzung des Ammoncarbonats eintrat. Dabei ging Uran in Lösung, während Calcium mehr oder weniger quantitativ in den Niederschlag eintrat. Es handelte sich jedoch an dieser Stelle lediglich darum, Uran quantitativ von Eisen und Mangan zu trennen. Der Niederschlag wurde auf ein Porzellanfilter filtriert und mit kaltem Wasser, dem etwas Ammoncarbonatlösung zugesetzt war, mehrmals in Anteilen von einigen Zehntel *ccm* gewaschen. Das Filtrat wurde im bedeckten Tiegel $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt; sodann wurde das Uhrglas abgenommen, mit heißem Wasser abgespritzt und die Lösung bis auf 1 *ccm* eingedampft. Im Endstadium wurde mit 2 Tropfen Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde durch ein Porzellanfilter in einen gewogenen Mikrofilterbecher übergesaugt, mit verdünntem Ammoniak (1:5) bis zum Ausfallen des Urans versetzt, worauf der Niederschlag mit 1–2 Tropfen Eisessig (0,025–0,05 *ccm*) in Lösung gebracht wurde. Nun wurde die Oxinfällung vorgenommen. Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen, eingedampft, 3–4mal mit konz. Salpetersäure abgeraucht, um Chloride zu entfernen; schließlich wurde der Rückstand vorsichtig geglüht, bis die organische Substanz entfernt war. Der Glührückstand enthielt im wesentlichen das Magnesium.

Der bei der Ammoncarbonattrennung entstandene Niederschlag wurde in 0,2 *ccm* Salzsäure + 2 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung durch das Porzellanfilter in den Tiegel gesaugt, welcher den geglühten Magnesiumrückstand enthielt. Nach kurzem Erwärmen wurde ammoniakalisch gemacht; dann wurden mit frisch bereitetem Schwefelammon Mangan und Spuren Eisen als Sulfide gefällt. Nach kurzem Absitzen des Niederschlages wurde die Lösung durch ein Porzellanfilter in einen Porzellantiegel abgesaugt. Als Waschflüssigkeit diente schwefelammonhaltiges Wasser. Der Niederschlag wurde in 0,2 *ccm* Salzsäure + 2 *ccm* Wasser gelöst und die Fällung mit Schwefelammon wiederholt. Das Filtrat wurde mit dem ersten Filtrat vereinigt und soweit als möglich eingedampft. Dann wurden mit 1 *ccm* Königswasser die Ammonsalze zerstört, nach dem Aufhören der Gasentwicklung noch 0,5 *ccm* Salpetersäure zugefügt und eingedampft. Wenn auf diese Weise ein großer Salpetersäureüberschuß herbeigeführt

worden ist, kommt es beim Eindampfen nie zum Spritzen. Der eingedampfte Rückstand wurde mit 1 Tropfen 2 n-Essigsäure + 1 *ccm* Wasser aufgenommen und in einen lufttrockenen, gewogenen Mikrofilterbecher übergesaugt. Nun wurde das Calcium als Pikrolat gefällt. Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen und, ganz wie bei der Analyse der natürlichen Monazite, eingedampft, mehrmals mit Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand gegläht, in verdünnter Salzsäure gelöst, ammoniakalisch gemacht, in einen Filterbecher übergeführt und das Magnesium als Magnesiumoxin bestimmt.

Es war noch die Trennung des Mangans von den kleinen Eisenbeimengungen und die darauffolgende Bestimmung des Mangans vorzunehmen. Dies wurde folgendermaßen ausgeführt: der zum zweitenmal gefällte Sulfidniederschlag (enthaltend Eisen und Mangan) wurde in 0,2 *ccm* Salzsäure + 2 *ccm* Wasser gelöst und die Lösung in einen Porzellantiegel übergesaugt. Nachdem das Volumen durch Eindampfen etwas verringert und die Lösung mit 1 Tropfen Salpetersäure oxydiert worden war, wurde mit Ammoniak gefällt und kurz auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wurde rasch durch ein Porzellanfilter in einen Porzellantiegel filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde in 0,1 *ccm* Salzsäure + 2 *ccm* Wasser gelöst; nach dem Durchspülen des Filters mit heißem Wasser wurde wieder Ammoniak hinzugefügt und wie beim erstenmal nach kurzem Erwärmen rasch filtriert. Es war nunmehr nur noch eine ganz kleine Niederschlagsmenge auf dem Filter, welche die Färbung von Eisenhydroxyd aufwies. (Die Gegenwart einer nennenswerten Beimengung von Mangan macht sich durch dunklere Färbung deutlich bemerkbar.) Diese Spuren Eisenhydroxyd wurden in Salzsäure gelöst und mit der Hauptlösung des Eisens und Aluminiums (nach der Abtrennung sämtlicher seltenen Erden) vereinigt¹⁾. Die das Mangan enthaltende Lösung wurde auf etwa 1 *ccm* eingedampft und mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuert. Sodann wurde die Lösung in einen samt Filter gewogenen Platintiegel übergesaugt, mit 0,5 *ccm* Bromwasser versetzt, stark ammoniakalisch gemacht, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad im bedeckten Tiegel erwärmt und schließlich durch das Platinfilter filtriert, wobei mit heißem Wasser gewaschen wurde. Nach Vortrocknen auf dem Wasserbad wurde im elektrischen Ofen gegläht und als Mn_3O_4 gewogen.

Bestimmung des Bleis.

Es wurde ein von vornherein nicht sehr aussichtsreicher Versuch gemacht, das mit dem Molybdänsulfid mitgefällte Blei vom Molybdän zu trennen.

¹⁾ Kleine Beimengungen von Molybdän wurden auf die schon beschriebene Art vor der Oxinfällung des Eisens und Aluminiums mit Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wurde selbstverständlich eingedampft, bevor mit Oxin gefällt wurde.

Zu diesem Zweck wurden die zum zweitenmal gefällten Sulfide in Königswasser gelöst; die Lösung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht (Überführung in einen Platintiegel). Der Schwefel wurde fortsublimiert und das Molybdän mit Wasserstoffsuperoxyd zu Permolybdänsäure oxydiert, während das Blei als Sulfat abgeschieden und dieses auf ein Platinfilter filtriert wurde. Es wurde aber zu wenig Blei gefunden, was angesichts des enormen Molybdänüberschusses gegenüber dem Blei kaum verwunderlich sein dürfte. Das in der später angeführten Tabelle des Gesamtergebnisses angegebene Blei wurde auf diese Weise bestimmt. Der Wert ist dementsprechend unbefriedigend. Ein zweiter Versuch an einem gleichartigen „künstlichen Monazit“ verlief noch unbefriedigender.

Wegen des fast stets sehr geringen Bleigehaltes natürlicher Monazite wird man im Ernstfall, wenn irgend angängig und wenn der Bleiwert für eine geologische Altersbestimmung benötigt wird, also sehr genau sein soll, doch gezwungen sein, mit Einwagen von etwa 1 g zu arbeiten. Da aber in seltenen Fällen bis zu 1 % Blei oder etwas mehr vorhanden sein kann, arbeiteten wir auch einen rein mikroanalytischen Weg für diesen Fall aus, der an „künstlichen Gemengen“ kontrolliert wurde. Die Fällung des Bleis als Sulfid nach Schwefelsäureaufschluß hatte mikroanalytisch an natürlichen Monaziten zu keinen gut übereinstimmenden Werten geführt.

Wir gingen von gleichartigen „künstlichen Gemengen“ aus, verwendeten aber statt Ammonphosphatlösungen direkt eingewogenes reines Natriummetaphosphat¹⁾. Das Gemisch wurde nämlich im Platintiegel schwach geglüht, um die Nitrats zu zerstören. Bei Anwendung von Ammonphosphat ergaben sich dabei Verluste an Phosphorsäure. Nach dem Glühen wurden in den Platintiegel 2 Plätzchen reines Natriumhydroxyd gebracht und $\frac{1}{4}$ Stunde lang über ganz kleiner Flamme auf Schmelztemperatur des Natriumhydroxyds gehalten. Wir verwendeten dazu Mercksches Natriumhydroxyd p. a. (e natrio), von dessen Reinheit in Bezug auf SiO_2 und durch Ammoniak fällbare Substanzen wir uns überzeugt hatten, da wir keinerlei Verunreinigungen zu dem Standardgemisch bringen wollten. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze auf dem Wasserbad mit heißem Wasser ausgelaugt. Die Lösung wurde durch ein Platinfilter in einen 40 ccm fassenden Porzellantiegel übergesaugt. Dort wurde durch Überleiten von Salzsäuregas die alkalische Flüssigkeit angesäuert (1 Stunde genügte in allen Fällen). Nach dem Verdampfen zur Trockne und mehrmaligem Abrauchen mit Salzsäure wurde durch ein Porzellanfilter von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltriert, mit heißem Wasser gründlich gewaschen. Das Filtrat wurde in einem Porzellantiegel aufgefangen; es sollte etwa 1 % Salzsäure enthalten und ein Volumen von ungefähr 5 ccm besitzen. Es wurde nach Zusatz von 1–2 mg Kupfer²⁾ (als Chlorid) erwärmt. Nun wurde bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstandene Niederschlag (Kupfersulfid und Bleisulfid) wurde auf ein Porzellanfilter filtriert und mit 1 % Salzsäure enthaltendem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen.

Der nach dem Natriumhydroxydaufschluß³⁾ verbliebene wasserunlös-

1) Hergestellt durch Glühen von Merckschem Natriumammoniumphosphat p. a. Der Phosphorsäuregehalt wurde kontrolliert und der Formel entsprechend gefunden. — 2) Der Zusatz von Kupfer hatte bloß den Zweck, die Menge des Sulfidniederschlags zu vergrößern und so dessen Weiterarbeiten zu erleichtern. — 3) Es zeigte sich dabei, daß die Platintiegel bei dieser Behandlung nur sehr wenig angegriffen wurden. Der Platinverlust betrug nur einige Zehntel mg je Aufschluß.

liche Rückstand wurde im Platintiegel samt dem Filter mit 20%iger Salzsäure digeriert, bis alles gelöst war, wobei das Platin etwas angegriffen wurde, und die Lösung unter Nachspülen mit heißer 10%iger Salzsäure in einen Porzellantiegel übergesaugt und dort zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser und Salzsäure gelöst und die Lösung auf ein Volumen von 5 ccm gebracht, welches 1% Salzsäure enthielt. Nunmehr wurde auf dem Wasserbad erwärmt und dann bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der Sulfidniederschlag (Platinsulfid und Bleisulfid) wurde in der gleichen Weise wie der erste auf ein Porzellanfilter filtriert und gewaschen. Beide Sulfidniederschläge wurden in der früher beschriebenen Weise in heißer Salpetersäure (1:1) gelöst und in einen Platintiegel übergesaugt [unter Nachspülen mit heißer Salpetersäure (1:1)], der samt einem Platinfilter vorher gewogen worden war. Die Lösung wurde mit 0,3 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft. Zum Schluß wurde über kleiner Flamme vorsichtig einige Minuten lang die Schwefelsäure teilweise verjagt. Nach dem Erkalten wurde mit 2 ccm Wasser ver-

(Fortsetzung des Textes S. 99.)

Ergebnisse.

Angewendet mg PbO	Gefunden mg PbSO ₄	Daraus berechnet mg PbO
0,311	0,441	0,325
0,311	0,417	0,307

Die derart erhaltenen Werte waren zufriedenstellend, da die Gesamteinwage des „künstlichen Monazites“ in jedem Falle etwa 30 mg betrug.

d) Resultate der Analyse des „künstlichen Monazites“.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
SiO ₂	0,610	2,03	0,607	2,02
PbO	0,311	1,04	0,265	0,88 ¹⁾
Al ₂ O ₃	0,774	2,58	0,770	2,56
Fe ₂ O ₃	0,802	2,67	0,690	2,29
Mn ₃ O ₄	0,378	1,26	0,324	1,08
CaO	0,616	2,05	0,696	2,32
MgO	0,580	1,93	0,671	2,23
ThO ₂ + seltene Erden.	17,265	57,44	17,336	57,67
(ThO ₂)	(3,577)	(11,90)	(3,396)	(11,30) ²⁾
U ₃ O ₈	0,820	2,73	0,902	3,00
P ₂ O ₅	7,903	26,29	7,861	26,15
Summe	30,059 mg	100,02 ⁰ / ₀	30,122 mg	100,20 ⁰ / ₀

¹⁾ Siehe die Bemerkung S. 97, Zeile 9 von oben. — ²⁾ Dieser Wert erscheint nicht ganz befriedigend. Daß jedoch nach der hier angewendeten Methode der Trennung und Bestimmung des Thors und der seltenen Erden recht gute Resultate zu erzielen sind, geht aus der zitierten Veröffentlichung von F. Hecht und H. Krafft-Ebing über die Mikroanalyse der Uraninite hervor.

dünnt und 10 Minuten lang auf dem Wasserbad digeriert. Nach dem Auskühlen wurde mit der gleichen Menge Alkohol verdünnt, der Tiegel mit einem Uhrglas bedeckt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde das Bleisulfat auf das Platinfilter filtriert und in mehreren Anteilen mit insgesamt 2 *ccm* der üblichen Waschflüssigkeit (100 Teile Wasser, 100 Teile Alkohol, 4 Teile konz. Schwefelsäure), dann noch zweimal mit je 1 *ccm* Alkohol gewaschen. Der Tiegel samt Filter und Niederschlag wurde nach Vortrocknen auf dem Wasserbad im elektrischen Ofen bei ungefähr 600° bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Das so erhaltene Bleisulfat war nicht rein, sondern noch durch verhältnismäßig viel Platin verunreinigt. Es wurde in Ammonacetat gelöst; diese Lösung wurde in einen samt Filter gewogenen Platintiegel gesaugt und dort eingedampft. Der Rückstand wurde mit 0,1 *ccm* konz. Schwefelsäure bis zum beginnenden Entweichen von weißen Dämpfen erhitzt; nach dem Erkalten wurde mit 2 *ccm* Wasser verdünnt und 10 Minuten lang auf dem Wasserbad digeriert, worauf die endgültige Bestimmung als Sulfat in der eben beschriebenen Art erfolgte.

Zusammenfassung.

An natürlichen Monaziten wurde eine Methode für die Mikro-Gesamtanalyse dieser Mineralien entwickelt. Dieser Analysengang wurde sodann an einem künstlichen Gemenge, welches ähnlich den natürlich vorkommenden Monaziten zusammengesetzt war und lediglich von den Nebenbestandteilen etwas größere Mengen enthielt, überprüft und für ausreichend genau befunden. Für Blei jedoch wurde eine Spezialmethode ausgearbeitet, da es nicht möglich war, innerhalb des beschriebenen Gesamtanalysenganges befriedigende Bleiwerte zu erhalten.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Vorstand des Instituts, Herrn Professor Dr. A. Franke, für seine wirksame Förderung unserer Arbeit unseren wärmsten Dank auszusprechen.

Bestimmung sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft.

(Zweite Abhandlung.)

Von

L. W. Winkler, Budapest.

[Eingegangen am 6. Juni 1935.]

Hat man sich auf das vor kurzem angegebene Halbmikroverfahren der Kohlenoxydbestimmung¹⁾ gehörig eingeübt, so läßt sich die Genauigkeit noch weiterhin steigern, indem man anstatt der 0,01 n-Lösungen 0,004 n-Lösungen verwendet (von den 0,01 n-Lösungen werden 100 *ccm* auf 250 *ccm* verdünnt). Bei dem Titrieren benutzt man zweckmäßig zwei Mikrobüretten von je 5 *ccm* Fassungsraum; die Tropfengröße betrage höchstens 0,03 *ccm*. Die eine Bürette wird mit der Bromat-, die andere mit der Arsenitlösung beschickt.

¹⁾ Diese Ztschrft. 100, 321 (1935).

Die Bestimmung selbst wird ganz so ausgeführt wie in der ersten Abhandlung (vergl. a. a. O.) beschrieben (Wartezeit 24 Stunden), jedoch nimmt man anstatt 1 *ccm* 0,01 n-Lösung 1,00 *ccm* 0,004 n-Bromatlösung; das Zurückmessen erfolgt natürlich mit der 0,004 n-Arsenitlösung. Von der alkalischen Jodlösung (vergl. a. a. O.) nimmt man genau 0,5 *ccm*; der Endpunkt kann auf einen Tropfen Meßlösung getroffen werden. Bei dem Vergleich der Meßlösungen sollen auf 1,00 *ccm* Bromatlösung

$$0,84 \pm 0,01 \text{ ccm}$$

Arsenitlösung verbraucht werden. Von dieser Zahl ist dann die zum Zurückmessen des Broms verbrauchte Menge der Arsenitlösung abziehen. Der Rest, durch fünf geteilt, zeigt unmittelbar die Anzahl *ccm* Kohlenoxyd an, die in 1000 *ccm* Luft enthalten sind, wenn man, wie vorgeschrieben, mit einem $\frac{1}{4}$ l-Meßkolben arbeitet.

Fräulein v. Gaál gelangte bei der Untersuchung einiger Luftproben, die mit gemessenen Mengen Kohlenoxyd versetzt waren, zu diesen Ergebnissen:

0,102	0,050	0,020	0,010
0,100	0,052	0,018	0,012
0,104	0,050	0,020	0,008
0,106	0,048	0,020	0,014
0,100	0,050	0,022	0,008
0,102	0,052	0,018	0,010
0,1023 ‰		0,0503 ‰	
		0,0197 ‰	
		0,0103 ‰	

Der wirkliche Gehalt der künstlich mit Kohlenoxyd versetzten Luftproben betrug:

$$0,1036\text{‰} \quad 0,0518\text{‰} \quad 0,0207\text{‰} \quad 0,0104\text{‰}.$$

Es wurden von Fräulein v. Gaál auch einige in der Stadt gesammelte Luftproben auf ihren Kohlenoxydgehalt mit folgendem Ergebnis geprüft:

Museum-Ring	Kalvin-Platz
0,008	0,006
0,010	0,004
0,006	0,006
0,008 ‰	
0,005 ‰	
Universitäts-Platz	Innere Stadt
0,016	0,018
0,018	0,016
0,016	0,018
0,017 ‰	
0,017 ‰	
Westbahnhof	Terrasse des Instituts
0,022	0,000
0,018	0,002
0,020	0,000
0,020 ‰	
0,001 ‰	

Nimmt man den Mittelwert einiger (3) Bestimmungen, so ist das Endergebnis auf $\pm 0,005\text{‰}$ richtig.

Bei dieser Gelegenheit soll auf den Nachweis des Kohlenoxyds zurückgekommen werden¹⁾. Nach neueren Beobachtungen wird die Untersuchung der Luft auf Kohlenoxyd zweckmäßig wie folgt ausgeführt:

Man beschickt einen 100 *ccm* fassenden Meßkolben mit der zu untersuchenden Luft, indem man den mit Wasser gefüllten Meßkolben an der Untersuchungsstelle entleert, und gibt dann in den Kolben 1 *ccm* zehnfach verdünnte Palladochloridlösung (erste Abhandlung S. 321). Der Kolben wird mit seinem Glasstöpsel sofort verschlossen. Durch Umwenden benetzt man wiederholt die Wandung des Kolbens mit der verdünnten Palladochloridlösung, dann hält man den Kolben verkehrt, damit die Palladochloridlösung sich im Hals des Kolbens über dem Glasstöpsel ansammelt, und beobachtet, ob die Flüssigkeit dunkler geworden ist.

Enthält die Luftprobe 1,0—0,5⁰/₀₀ Kohlenoxyd, so ist die anfänglich blaßgelbe Palladochloridlösung bereits in 5 Minuten durch das ausgeschiedene Palladium gebräunt und in 10—15 Minuten bräunlich-schwarz gefärbt. Tags darauf ist die Palladochloridlösung entfärbt, da fast die Gesamtmenge des Palladiums als schwarzer Niederschlag zur Ausscheidung gelangt ist. Beträgt der Kohlenoxydgehalt 0,2⁰/₀₀, so kann man die Farbenänderung in etwa 1 Stunde beobachten. Bei einem Gehalt von 0,1⁰/₀₀ versagt die angegebene Probe.

Der Nachweis des Kohlenoxyds läßt sich verschärfen, wenn man als Reagens eine mit Salzsäure versetzte Ammoniummolybdatlösung verwendet. Man schüttelt 5,0 *g* zu Pulver zerriebenes käufliches Ammoniummolybdat mit 100 *ccm* Wasser wiederholt zusammen; die trübe Flüssigkeit wird filtriert. Von der klaren Molybdatlösung mengt man 1 Raumteil mit $\frac{1}{2}$ Raumteil n-Salzsäure; die Probelösung ist unmittelbar vor der Anwendung zu bereiten.

Man verfährt wie oben angegeben, indem man in den mit der zu untersuchenden Luft gefüllten Meßkolben 1 *ccm* von der verdünnten Palladochloridlösung gibt. Gleichzeitig beschickt man einen anderen 100 *ccm* fassenden Meßkolben mit reiner Luft und 1 *ccm* verdünnter Palladochloridlösung. Beide Kolben werden mit Cellophanfolie zugebunden. Man wartet unter gelegentlichem Umschwenken bis zum nächsten Tage und gibt in beide Kolben je 5 *ccm* von der mit Salzsäure versetzten Ammoniummolybdatlösung. Enthielt die Luft 0,1⁰/₀₀ Kohlenoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit im ersten Kolben in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde schön blau; bei einem Gehalt von 0,05⁰/₀₀ ist die Flüssigkeit in 1—2 Stunden blaß grünlichblau gefärbt. Die Färbung kann man am schärfsten beobachten, wenn man die Flüssigkeiten in enge Probierröhrchen umgießt.

¹⁾ Diese Ztschrft. 97, 25 (1934).

Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Caesiums in Form von Caesium-Wismutjodid.

Von

Rosalia Wladimirowna Feldmann.

Ukrainisches Wissenschaftliches Forschungsinstitut für seltene Elemente
zu Odessa.

(Direktor der wissenschaftlichen Abteilung: Prof. E. S. Burkser.)

[Eingegangen am 21. Dezember 1934.]

Die Salze des Caesiums und Rubidiums sind, wie überhaupt die Salze der Alkalimetalle, fast alle leicht löslich, so daß eine Trennung beider Elemente voneinander und von Kalium und Natrium mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Außer Bitartrat, Pikrat und Perchlorat sind nur einige Komplexverbindungen sowie eine Reihe von Doppelhalogeniden hinreichend schwer löslich, um gewichtsanalytisch verwertbare Fällungen zu liefern. Eine Übersicht hierüber bietet die Abhandlung von L. Moser und E. Ritschel¹⁾.

Von verschiedenen Seiten hat man namentlich versucht, die Doppelhalogenide zur Trennung des Kaliums von Caesium und Rubidium heranzuziehen. Die wesentlichsten dieser Vorschläge sind in der Arbeit von L. Fresenius²⁾ aufgeführt. Dort ist auch eine auf dieses Prinzip gegründete zuverlässige Arbeitsweise zur Trennung des Caesiums und Rubidiums von Kalium und Natrium, sowie voneinander angegeben. Diese Methode ist aber umständlich und erfordert peinlich genaues Arbeiten. Bei ihr wird einerseits die Fällung des Caesiums durch AntimonIII-chlorid und EisenIII-chlorid und andererseits im Filtrat die Fällung des Rubidiums mit ZinnIV-chlorid bewirkt.

Die Anwendung von Wismutchlorid, die an eine Beobachtung von R. Godeffroy³⁾ anknüpft, ist von Moser und Ritschel⁴⁾ für ungeeignet befunden worden; auch A. A. Noyes und W. C. Bray⁵⁾ haben sie als zur quantitativen Trennung nicht ausreichend bezeichnet, da sie stets noch eine gewisse Caesiummenge mit Kieselfluorwasserstoffsäure im Filtrat nachweisen konnten, nachdem das Rubidium als Hydrotartrat abgeschieden worden war.

Unter den geschilderten Umständen erregte es unser besonderes Interesse, daß N. A. Tananaeff und E. P. Harmasch⁶⁾ vor kurzem eine einfach erscheinende Methode zur Trennung von Caesium und Rubidium veröffentlichten.

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 46, 9 (1925); vergl. auch diese Ztschrft. 70, 184 (1927). — ²⁾ Diese Ztschrft. 86, 185 (1931). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 14, 92 (1875). — ⁴⁾ a. a. O. — ⁵⁾ A system of qualitative Analysis for the rare elements (1927). — ⁶⁾ Diese Ztschrft. 89, 256 (1932).

Ich bringe eine kurze Beschreibung dieser Methode, die im wesentlichen in der Bestimmung des Caesiums als komplexes Jodsalz von Cs und Bi besteht. Die Verfasser geben folgende Anleitung zur Ausführung des Versuchs: Man gießt eine heiße Lösung von BiJ_3 in Jodwasserstoffsäure zu der möglichst konz. Lösung der Alkalimetalle und rührt sorgfältig um; hierauf läßt man stehen, kühlt ab, filtriert durch einen porösen Tiegel, wäscht den Niederschlag erst mit einer gesättigten Lösung des komplexen Salzes, dann mit kaltem Wasser oder aber nur mit kaltem Wasser. Den porösen Tiegel mit dem Niederschlag trocknet man im Thermostaten bei $140-150^\circ$ im Verlauf von $1\frac{1}{2}-1\frac{3}{4}$ Stunden und bringt ihn dann zur Wägung. Somit erfordert nach Ansicht der Autoren ihre Methode keine größere Zeitdauer; überdies zeichnet sich das gewonnene Doppelsalz durch Beständigkeit seiner Zusammensetzung aus, was das direkte Abwägen des Caesiums als Verbindung $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$ ermöglicht. Unter genauer Einhaltung aller in der Abhandlung von N. A. Tana-naeff und E. P. Harmasch angegebenen Bedingungen ging ich an die Nachprüfung dieser Methode. Dabei wurde die Bestimmung von Caesium bei Abwesenheit von Rb und auch bei dessen Gegenwart ausgeführt. Es ist zu bemerken, daß eine ganze Reihe wesentlicher Einzelheiten, die für eine genaue Durchführung des Versuchs erforderlich sind, von den Autoren nicht angegeben ist. So ist z. B. die Herstellung des Fällungsmittels ein sehr wichtiger Faktor, indessen fehlt die Angabe der Konzentration von HJ und Bi.

Für meine ersten Versuche wurde das Fällungsmittel durch Lösen von Bi_2O_3 in HJ hergestellt. Eine solche Lösung enthielt in 1 *ccm* HJ 0,1 g Bi_2O_3 ; später wurde für weitere Versuche die Konzentration an Wismut vergrößert auf 0,2 g Bi_2O_3 in 1 *ccm* HJ, also im Verhältnis $\text{Bi}:\text{J} = 1:4$. Aber bei diesen Versuchen erforderte, infolge verhältnismäßig kleiner Konzentration von Wismut, die Fällung des Caesiums eine zu große Menge Fällungsmittel, außerdem fielen die Resultate zu niedrig aus. Dann haben mir weitere Versuche gezeigt, daß bessere Resultate erhalten werden, wenn für die Fällung des Caesiums eine Lösung von BiJ_3 in HJ (D 1,7) benutzt wurde, in der 1 *ccm* Jodwasserstoffsäure 0,3 g Bi_2O_3 entsprachen.

In der genannten Abhandlung sind auch keine Angaben über die Konzentration der Lösung von Caesiumsalz gemacht; die Verfasser beschränken sich auf den Hinweis, die Lösung müsse „konzentriert“ sein; diese Angabe ermöglicht aber nicht die Beurteilung des für die Lösung erforderlichen Konzentrationsgrades. Ich nahm bei den Versuchen zur Auflösung von etwa 0,2 g CsCl 0,5–0,6 *ccm* Wasser. Ferner schreiben die Verfasser, daß sie mit abgewogenen Mengen von 0,005–0,5 g operierten, indessen teilen sie für die Bestimmung so geringer Mengen, wie 0,005 g CsCl keine zahlenmäßige Ergebnisse mit. Nach meinem Dafür-

halten sind die geringsten, zur Analyse nach dieser Methode verwendbaren Mengen 0,1–0,2 g, da man bei geringeren Mengen, wie z. B. 0,005 g zur Einhaltung des bestimmten Verhältnisses (0,215 g CsCl:0,6 ccm H₂O) 0,01 ccm Wasser zur Auflösung nehmen müßte, was natürlich die Arbeit nicht nur sehr erschweren, sondern einfach unmöglich machen würde; eine weitere Verdünnung aber würde die Konzentration der Lösung herabsetzen und folglich die Vollständigkeit der Fällung von Caesium beeinträchtigen. In den unten angeführten Tabellen sind nur einige Mittelwerte einer großen Anzahl ausgeführter Versuche angegeben.

Tabelle I.

Nr. des Versuchs	Caesium-chlorid g	Wasser zur Auflösung ccm	HBiJ ₄ -Lösung 1 ccm = 0,3 g Bi ₂ O ₃	Gewogen Cs ₃ Bi ₂ J ₉ g	Gefunden % der abge- wogenen Menge
1	0,215	0,6	2	0,7202	86,80
2	0,215	0,6	2	0,7202	86,32
3	0,215	0,6	2,5	0,7560	90,60
4	0,215	0,6	2,5	0,7568	90,64

„Nicht weniger wichtig ist auch die Wahl der Waschflüssigkeit“, schreiben die Verfasser und empfehlen den Niederschlag des komplexen Salzes mit einer gesättigten Lösung des letzteren zu waschen und in den Fällen, bei denen es sich um quantitative Bestimmung handelt, das Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser abzuschließen. Weiter heißt es, daß die Verfasser bei einem Gewicht des Niederschlags bis zu 0,7 g und in Anwesenheit von andern Salzen 100–200 ccm Waschflüssigkeit gebraucht haben. Nach ihren Angaben unterschieden sich die Resultate nur um ein Geringes, ob das Waschen nur mit reinem Wasser oder mit gesättigter Komplexsalzlösung und hernach mit Wasser geschah, und zwar erhielten sie im ersteren Fall 98,8–99,2%, im letzteren 99,19 bis 99,2%. Ich erhielt bei Temperaturbedingungen, die von den Verfassern vorgeschrieben sind, nämlich +7° C beim Waschen des Niederschlags mit reinem Wasser stets zu niedrige Werte für Caesium, die bedeutend von denen abwichen, bei denen das Waschen erst mit Komplexsalzlösung und dann mit reinem Wasser erfolgt war. Von großer Bedeutung ist die Menge des Waschwassers und die Dauer des Waschprozesses (Anwendung schnell filtrierender poröser Tiegel), da bei längerer Berührung der Waschflüssigkeit mit dem Niederschlag zu niedrige Resultate zu verzeichnen waren. Außerdem setzte ich das Waschen des Niederschlags fort bis zum Verschwinden der Reaktion auf Wismut (mit Cinchoninlösung in Jodkalium). In der Tabelle II sind die Resultate angegeben, welche den Einfluß des Waschverfahrens beleuchten.

Tabelle II.

Nr. des Versuchs	Caesium-chlorid <i>g</i>	Wasser zur Auflösung <i>ccm</i>	HBiJ ₄ -Lösung 1 <i>ccm</i> = 0,3 <i>g</i> Bi ₂ O ₃	Komplexsalz-lösung zum Waschen <i>ccm</i>	Wasser zum Waschen <i>ccm</i>	Gewogen Cs ₃ Bi ₂ J ₉ <i>g</i>	Gefunden % der anfängl. abgewog. Menge
1	0,100	0,27	1,1	—	25	0,3484	89,79
2	0,215	0,6	2,5	—	50	0,6720	80,52
3	0,215	0,6	2,5	—	100	0,6504	77,90
4	0,215	0,6	2,5	50	50	0,7362	88,24
5	0,215	0,6	2,5	50	40	0,7472	89,55

Die Löslichkeit des komplexen Caesium-Wismutjodids wurde besonders bestimmt mit dem bei 150⁰ getrockneten Salz und dabei festgestellt, daß sich in 50 *ccm* Wasser 0,0419 *g* lösen. Das macht im Verhältnis zu der für die Analyse abgewogenen Menge von Caesiumchlorid ungefähr 5%.

Das von den Autoren empfohlene sorgfältige Umrühren der Flüssigkeit beim Fällern ist ohne wesentlichen Einfluß auf die Ergebnisse der Analysen. Die Resultate waren die gleichen sowohl bei lebhaftem Umrühren, als auch bei dem üblichen tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge des Fällungsmittels.

Die unbefriedigenden Resultate aller angeführten Versuche bewogen mich, die Fragen zu studieren, welche Mengen von Caesium in Lösung verbleiben, d. h. nicht zur Ausfällung kommen, und wie sich die Resultate gestalten, wenn größere Mengen von Caesiumchlorid zur Anwendung kommen. Die erzielten Werte folgen in Tabelle III.

Tabelle III.

Nr. des Versuchs	Caesium-chlorid <i>g</i>	Wasser zur Auflösung <i>ccm</i>	HBiJ ₄ -Lösung 1 <i>ccm</i> = 0,3 <i>g</i> Bi ₂ O ₃	Gewogen Cs ₃ Bi ₂ J ₉ <i>g</i>	Gefunden % der anfänglich abgewogenen Menge
1	0,001	0,6	2	Kein Niederschlag selbst bei längerem Stehenlassen	
2	0,002	0,6	2	Fast unmerklicher Niederschlag	
3	0,002	0,6	2	Deutlicher Niederschlag	
4	0,800	2	7,7	2,9088	93,70
5	0,800	2	7,7	2,8948	93,28
6	0,800	2	7,7	2,8594	92,10
7	0,215	0,6	2,5	0,7496	89,81

Die Versuchsergebnisse in Tabelle III zeigen, daß eine gewisse Menge Caesiumchlorid in Lösung bleibt. Dies bestätigt meine früher geäußerte Meinung, daß bei sehr kleinen anfänglichen Mengen zu niedrige

Resultate für Cs erhalten werden, wenn man sie in Verbindung mit Bi als komplexes Jodid bestimmt. Weiterhin unternahm ich die Bestimmung von Caesium im Filtrat nach seiner Abscheidung auf Grund der Angaben von Tabelle III, aus denen zu ersehen ist, daß es nicht gelingt, Cs in einer 94% übersteigenden Menge auszuschcheiden. In allen untersuchten Filtraten konnte ich Caesium mikrochemisch (mittels AgCl und AuCl_3) feststellen und dann auch durch die qualitative Reaktion mit Silicowolframsäure, während die Prüfung des Filtrats auf Vollständigkeit der Fällung, nach Ausscheidung des Caesium-Wismutjodids, durch Zusatz von HBiJ_4 negative Resultate ergab. Der Gehalt an CsCl im Filtrat beträgt nach den Ergebnissen seiner quantitativen Bestimmung durchschnittlich 0,8%. Auf Grund der oben angeführten Ergebnisse der Löslichkeitsbestimmung des komplexen Jodids von Caesium und Wismut läßt sich die bei der Analyse fehlende Caesiummenge durch Auflösung dieser Verbindung beim Waschen während des Filtrierens erklären.

Verhalten des Rubidiums zu HBiJ_4 .

Um klarzustellen, wie sich Rubidium zu HBiJ_4 verhält, wurden mehrere Versuche mit Rubidiumjodid von Kahlbaum angestellt, wobei sich ergab, daß bei der Fällung mit HBiJ_4 von der gleichen Konzentration wie für Caesium auch Rubidium einen Niederschlag lieferte. Bei Verwendung eines Fällungsmittels von geringerer Konzentration entstand kein Niederschlag. Endlich wurden einige Versuche mit Mischungen aus Rubidium- und Caesiumchlorid angestellt, wobei in allen Fällen im Vergleich zu den Analysen von reinen Caesiumsalzen höhere Resultate erzielt wurden (siehe Tab. IV).

Tabelle IV.

Nr. des Versuchs	Caesiumchlorid <i>g</i>	Rubidiumchlorid <i>g</i>	Wasser zur Auflösung <i>ccm</i>	HBiJ_4 -Lösung 1 <i>ccm</i> = 0,3g Bi_2O_3	Gewogen $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$ <i>g</i>	Gefunden in Umrechnung auf CsCl %
1	0,215	0,400	2,5	2,5	0,8308	99,57
2	0,215	0,800	2	2,5	0,9176	109,91
3	0,215	0,400	2,5	2,5	0,8244	98,79
4	0,400	1,600	2,5	4,0	1,6990	109,40

Solche Werte für Caesium wie 99,57% (Tab. IV, Versuch 1) bei Gegenwart der zweifachen Menge von Rubidium könnten als befriedigend erachtet werden; wenn aber bei erhöhtem Gehalt an Rubidium Werte erhalten wurden, die 100% weit überstiegen (Versuch 2 und 4), so lag die Vermutung nahe, daß die Niederschläge von $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$ nicht frei von Rubidium sind. Darum habe ich in allen vier Niederschlägen des zum konstanten Gewicht gebrachten komplexen Salzes von Caesium den

Gehalt an Rubidium bestimmt. Da eine vollständige Entleerung des Tiegels unmöglich war, so benutzte ich für die quantitative Bestimmung des Rubidiums von jedem Niederschlag nur ein Teil desselben.

Das komplexe Salz wurde zersetzt, Jod und Wismut wurden entfernt und dann wurde aus der Gesamtmenge der Chloride von Rubidium und Caesium die Hauptmasse des Caesiums mit Antimontrichlorid gefällt; das Filtrat nach dem Ausscheiden von Cs wurde vom Sb befreit, und dann fällte man das Rubidium durch einen Überschuß einer 2%igen Lösung von Weinsäure in 96%igem, mit Rubidiumbitartrat gesättigtem Alkohol in Form von Bitartrat. In allen Fällen erhielt ich ziemlich reichliche krystallinische Niederschläge von Rubidiumbitartrat. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle V dargestellt.

Tabelle V.

Nr. des Versuchs	Abgewogen $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{J}_9$ <i>g</i>	Fester Rückstand nach Ausscheidung von Cs durch SbCl_3 <i>g</i>	Gewogen Rubidiumbitartrat <i>g</i>	Gefunden in Umrechnung auf RbCl %
1	0,7392	0,0315	0,0280	7,3
2	0,7942	0,0459	0,0382	10,5
3	0,5672	0,0564	0,0710	7,73
4	0,7914	0,0512	0,0420	10,6

Die Resultate, die in der Tabelle V angeführt sind, beweisen, daß in dem komplexen Salz Caesium-Wismutjodid in allen vier Versuchen der quantitativen Caesiumbestimmung, deren Ergebnisse in Tabelle IV angegeben sind, beträchtliche Mengen von Rubidium (als Bitartrat bestimmt) vorhanden sind. Ich fand 7,3—7,73% auf RbCl umgerechnet, wenn die Menge des Caesiumchlorids zu derjenigen des Rubidiumchlorids sich wie 1:2 verhielt (Versuche 1 und 3) und 10,5—10,6%, wenn dieses Verhältnis 1:4 war (Versuche 2 und 4).

Alles Dargelegte zusammenfassend, können wir feststellen, daß die von N. A. Tananaeff und E. P. Harmasch vorgeschlagene Methode der quantitativen Bestimmung von Caesium in Form des komplexen Jodsalzes von Caesium und Wismut die Ansicht von Noyes und Bray bestätigt, daß bei dem geringen Unterschied in den Eigenschaften der Caesium- und Rubidiumsalse eine einmalige Operation zur quantitativen Trennung von Cs und Rb mittels bisher bekannter Reagenzien für diese Elemente nicht hinreichend ist. Es ist zu bemerken, daß bei der quantitativen Bestimmung von Caesium, z. B. in Mineralien, in denen sein Gehalt sehr gering ist, die Methode von Tananaeff und Harmasch völlig unanwendbar ist, da eine vollkommene Ausscheidung des Caesiums einen viel größeren Prozentfehler bedingt, als dies der Fall ist bei der Analyse eines Stoffes mit höherem Caesiumgehalt. Überdies erfolgt beim Fäll-

von Caesium bei Anwesenheit von Rubidium, wie die obigen Versuche zeigen, auch ein teilweises Ausfallen von Rubidium.

Zusammenfassung.

Auf Grund meiner Untersuchungen komme ich zu dem Schluß, daß die von Tananaeff und Harmasch vorgeschlagene Methode der quantitativen Caesiumbestimmung sowohl in reinen Lösungen dieses Elementes als auch im Gemenge mit Rubidium keinen Anspruch auf Genauigkeit erheben kann.

Schließlich spreche ich Herrn Prof. A. S. Komarowsky meinen tiefempfundenen Dank aus für die Förderung dieser Arbeit durch eine Reihe von Ratschlägen und Hinweisen.

Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle.

II. Mitteilung:

Die Makro- und Mikrobestimmung des Cadmiums.

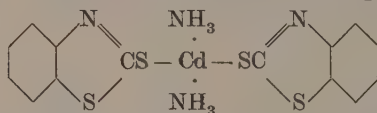
Von

G. Spacu und M. Kuraš.

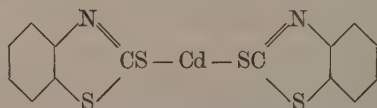
Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 27. April 1935.]

Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß die ammoniakalische Mercaptobenzthiazollösung das Cadmium aus ammoniakalischen Cadmiumsalzlösungen in Form eines Ammoniakates quantitativ ausfällt.



Dieses Ammoniakat, welches feine weiße, seidenglänzende Nadeln bildet, ist unbeständig und verliert allmählich Ammoniak. Trocknet man es aber bei 110–120°, so verliert das Salz rasch das ganze Ammoniak, wobei das einfache Cd-Salz



zurückbleibt und als solches gewogen werden kann.

Die Analyse dieses Salzes ergab folgende Resultate:

	Cadmium	Gefunden	Berechnet
Einwage:	CdSO_4 : 0,0554 g	25,35%	25,32%
	0,1235 g	0,0579 g	25,28%

Stickstoff (D u b s k ý)

Einwage:	24,507 mg	N: 1,3916 ccm (730 mm, 20°)	6,36%	6,30%
	23,474 mg	1,2936 ccm (730 mm, 22°)	6,12%	

Ausführung der Cadmiumbestimmung.

Die wäßrige Cadmiumsalzlösung wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, bis eine klare Lösung entsteht; dann wird eine ammoniakalische Mercaptobenzthiazollösung hinzugefügt. Es entsteht sofort eine dichte, milchartige Trübung, die beim Umrühren oder schwachen Erwärmen in einen reichlichen, weißen krystallinischen Niederschlag übergeht. Man filtriert durch einen Filtertiegel, wäscht mit ammoniakalischem Wasser, trocknet bei 110–120° bis zum konstanten Gewicht, was meistens nach $\frac{1}{2}$ –1 Stunde erzielt wird. Aus dem Gewicht des Niederschlages berechnet man das Cadmium nach der Formel $\% \text{Cd} = \frac{F \cdot a}{e}$; hierin ist *a* die Auswage, *e* die Einwage und $F = 25,30$, $\log F = 1,40283$.

Der Niederschlag läßt sich bei mäßigem Absaugen schnell filtrieren, man achte aber dabei darauf, daß im Tiegel immer etwas Flüssigkeit zurückbleibt, um ein Verstopfen des Tiegels, das das Filtrieren erschwert, zu verhindern.

Die Ergebnisse der in Tabelle I mitgeteilten Beleganalysen beweisen die Genauigkeit dieser Methode.

Tabelle I.

Nr.	Angewendet $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ g	Gewogen [CdMept ₂] g	Gefunden Cd %	Berechnet Cd %
1	0,1260	0,2180	43,75	43,82
2	0,1386	0,2399	43,76	
3	0,1184	0,2051	43,79	
4	0,1222	0,2116	43,78	
5	0,0582	0,1007	43,75	
6	0,0625	0,1083	43,81	
7	0,1386	0,2398	43,75	
8	0,1250	0,2164	43,77	
9	0,1442	0,2500	43,83	

Ein Vorteil dieser Methode ist, daß sie auch für Mikrobestimmungen sich eignet und zu sehr guten Resultaten führt, wie aus der folgenden Zusammenstellung der Mikrobestimmungen (Tabelle II, S. 110) zu ersehen ist.

Tabelle II.
Mikrobestimmungen.

Nr.	Angewendet	Gewogen	Gefunden	Berechnet
	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ mg	$[\text{CdMept}_2]$ mg	Cd %	Cd %
1	15,530	26,930	43,84	43,82
2	11,052	19,107	43,72	
3	18,585	32,141	43,73	
4	8,913	15,442	43,81	
5	7,410	12,862	43,88	

Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß man das Cadmium vom Kupfer nicht nur trennen, sondern mit Hilfe dieses Reagenses auch beide Elemente nebeneinander bestimmen kann.

Liegt eine neutrale Kupfer- und Cadmiumsalzlösung vor, so fällt man zuerst das Kupfer mit überschüssiger alkoholischer Mercaptobenzthiazolösung als gelbes inneres Mercaptobenzthiazolkupfer aus¹⁾, filtriert und wäscht gut mit heißem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag verascht und zu Kupferoxyd geglüht. Im heißen Filtrat befindet sich nun neben dem Cadmium auch das überschüssige Reagens, welches beim Erkalten auch auskrystallisieren könnte. Man fügt jetzt zu dem Filtrat reichlich Ammoniak hinzu und rührt gut um. Falls nicht ein Überschuß an Mercaptobenzthiazol im Filtrat sein sollte, fügt man noch einige *ccm* der ammoniakalischen Reagenslösung hinzu.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Kupfers und Cadmiums nebeneinander zeigt die Tabelle III.

Tabelle III.

Nr.	Angewendet		Gewogen		Gefunden		Berechnet	
	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ g	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g	$[\text{CdMept}_2]$ g	CuO g	Cd %	Cu %	Cd %	Cu %
1	0,1242	0,1148	0,2147	0,0373	43,71	25,37	43,82	25,45
2	0,1229	0,1210	0,2128	0,0387	43,78	25,55	—	—
3	0,1194	0,1192	0,2065	0,0380	43,73	25,47	—	—

Andere Metalle, die ebenfalls mit Mercaptobenzthiazol austallen¹⁾, müssen zuerst entfernt werden wie auch diejenigen, die mit Ammoniak selbst unlösliche Niederschläge von Hydroxyden bilden. Auch Nickel und Zink wirken störend.

¹⁾ Siehe 1. Mitteilung, diese Ztschrft. 102, 24 (1935); vergl. auch Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj 8, 243 (1935).

Das α -Naphthoflavin, ein neuer Indikator der Bromatometrie.

Von

E. Schulek.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königl. Ungar. Staatlichen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 6. Mai 1935.]

St. Györy¹⁾, der als erster die Kaliumbromatlösung zur titrimetrischen Bestimmung des Arsens, bezw. Antimons verwendete, bediente sich bei seinen Messungen einer verdünnten Methylorangelösung als Indikator. Der Endpunkt war erreicht, wenn die rote Farbe der mit 1–2 Tropfen Methylorangelösung versetzten Lösung infolge der Zerstörung des Farbstoffes durch das freie Brom verschwand. Die Zerstörung ist eine irreversible Zeitreaktion, welche aber oft schon während des Messens von gelben Zwischenprodukten begleitet wird. Somit kommt es vor, daß der Endpunkt manchmal unscharf ist. Anstatt des Methyloranges bedient sich das Deutsche Arzneibuch VI²⁾ der Indigocarminlösung, ohne damit die Genauigkeit des Verfahrens gesteigert zu haben. L. W. Winkler³⁾ beseitigt die durch den Indikator bedingten Fehler, indem er das durch den letzten Tropfen Bromatlösung verursachte Gelbwerden der Lösung als Endpunkt beobachtet. Falls die Gelbfärbung der Lösung aus irgendeinem Grunde nicht wahrnehmbar ist, empfiehlt Winkler⁴⁾ eine Jodindikation. Man gibt Kohlenstofftetrachlorid und 1–2 Tropfen verdünnte Jodlösung in die Reaktionsflüssigkeit und titriert so lange, bis die violette Farbe des Kohlenstofftetrachlorids verschwindet, bezw. bis sie in Amethystfarbe übergeht. Die Erklärung dieser Reaktion ist die folgende. Die Stärke der violetten Farbe des Kohlenstofftetrachlorids ist von dem Säuregrad, bezw. der As III-Konzentration der Lösung abhängig, da das freie Jod auch in saurer Lösung durch As III — wenn auch in geringem Maße — reduziert wird. Mit dem Fortschreiten der Oxydation mittels Broms kommt daher die violette Farbe immer intensiver hervor und verschwindet, bezw. wandelt sich beim Endpunkt plötzlich um, infolge der Bildung von JBr, welches sich mit schwacher Amethystfarbe in CCl_4 löst.

E. Schulek und P. v. Villecz⁵⁾ verwenden bei ihren Arsenbestimmungen in organischen Substanzen diese Indikation, welche aber mit dem Nachteil des unvermeidlichen starken Schüttelns verbunden ist. Somit wird das Titrieren in gewöhnlichen Kolben unmöglich. Bei Mikro-

¹⁾ Diese Ztschrft. 32, 415 (1893). — ²⁾ Deutsches Arzneibuch, VI. Ausgabe. — ³⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 43, 202 (1922); vergl. diese Ztschrft. 65, 325 (1924/25). — ⁴⁾ Arch. der Pharm. 265, 556 (1927); vergl. diese Ztschrft. 76, 89 (1929). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. 76, 81 (1929).

titrationen ist außerdem eine von der Menge der angewendeten Jodlösung abhängige Korrektur von 0,05–0,06 ccm 0,01 n-KBrO₃-Lösung anzubringen. Bei der Titration mit 0,1 n-KBrO₃-Lösung empfehlen neuerdings L. Szebellédy und K. Schick¹⁾ Selen als Indikator, welches als ein anorganischer, vollkommen reversibler Redoxindikator anzusehen ist. Durch das Brom wird das Selen zur Selensäure oxydiert, die durch arsenige Säure zum roten kolloiden Selen reduziert wird. Ein Nachteil dieser schönen Indikation ist, daß die Reduktion, bezw. Oxydation nur in stark saurer Lösung genügend schnell von statten geht.

Die bekannten Redoxindikatoren sind in der Bromatometrie schwer zu gebrauchen, da sie gegen das Brom ihre Reversibilität verlieren, bezw. mit dem Brom einen anderen Reaktionsmechanismus zeigen. Das bedeutet so viel, daß die Halogensubstitution, bezw. Halogenaddition der organischen Verbindungen einen ganz besonderen Reaktionstypus der Oxydationsreaktionen darstellt, welcher selten mit einer reversiblen Farbänderung verbunden ist. Es soll aber gleich bemerkt werden, daß eine reversible Halogenaddition, bezw. -substitution in der organischen Chemie nicht selten vorkommt. Diesbezüglich sei hier nur auf die organischen Perhaloidverbindungen, wie auf die Verbindungen von dem Tribromphenolbromtypus hingewiesen.

Das α -Naphthoflavin²⁾ ist schon lange als Indikator auf freies Jod bekannt und wird auch in gewissen Fällen warm empfohlen, obwohl es die Stärke in der Jodometrie nicht allgemein ersetzen kann.

Beim Studium seines Verhaltens gegen Brom konnte festgestellt werden, daß das α -Naphthoflavin in neutralem oder saurem Medium auf reversible Weise bromierbar ist. Seine Bromverbindung besitzt in stark saurer Lösung eine sehr intensive rostbraune Farbe. Nach den bisherigen Versuchen, welche allerdings nicht abgeschlossen sind, kann diese Verbindung vorläufig als ein Dibromsubstitutionsprodukt betrachtet werden, welches sehr leicht durch As III oder Sb III zu α -Naphthoflavin reduziert wird. Die erwähnte Reaktion kann mehrmals wiederholt werden. Die durch die Bromierung entstandene rostbraune Farbe ist dermaßen intensiv, daß es naheliegend erschien, diese hochempfindliche Reaktion als eine Indikation in der Bromatometrie anzuwenden. Nach den Versuchen besitzt das α -Naphthoflavin als „Substitutionsindikator“, sowohl bei der Makro- wie auch bei der Mikrobestimmung von As III oder Sb III mittels KBrO₃ wegen seiner Bromempfindlichkeit gewisse Vorteile.

Die Anwendungsform des α -Naphthoflavins als Indikator wird gleich in der Form mitgeteilt, wie sie sich bei den Makro- und Mikrobestimmungen³⁾ des organisch gebundenen Arsens, bezw. Antimons nach der Zerstörung und nach dem Reduzieren am zweckmäßigsten bewährt hat.

¹⁾ Diese Ztschrft. 97, 186 (1934). — ²⁾ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 367 (1931). — ³⁾ Diese Ztschrft. 76, 81 (1929).

Die Arsen III, bezw. Sb III enthaltende, etwa 20 ccm betragende Lösung wird mit 10 ccm 50%iger Schwefelsäure versetzt. (Nach dem Zerstören, bezw. Reduzieren der organischen Substanz mit 5 ccm konz. Schwefelsäure wird das Reaktionsgemisch mit 25 ccm Wasser verdünnt). Man löst 0,20 g KBr in dem Reaktionsgemisch und gibt 2 Tropfen einer 0,5%igen Lösung von α -Naphthoflavin in 96%igem Alkohol zu. Nun läßt man so lange eine 0,1 n-, bezw. 0,01 n-Kaliumbromatlösung zufließen, später zutropfen, bis die schwach grünlich opalisierende Lösung durch den letzten Tropfen der Titrierflüssigkeit eben eine ausgesprochen rostbraune Farbe annimmt. Beim Äquivalenzpunkt wird das Bromsubstitutionsprodukt aus der rostbraunfarbigen Lösung ausgeflockt. Die Reaktion ist eine reversible, dementsprechend verschwindet die Farbe nach Hinzugabe von 1 Tropfen 0,1 n- oder 0,01 n- As III- oder Sb III-Lösung, besonders beim Zusammenschütteln. Bei der Bestimmung von Sb III ist es vorteilhaft, in der Flüssigkeit vorher etwa 0,5 g Weinsteinsäure aufzulösen, um das Antimon in Lösung zu erhalten. Durch viel Salzsäure (über 5%) wird die Empfindlichkeit des Indikators stark herabgesetzt.

Der Indikator erfordert nach den Versuchen keine Korrektionswerte.

Über den Ablauf der Bromierung des α -Naphthoflavons beabsichtige ich in einer zweiten Abhandlung zu berichten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Calorimetrie. Eine Nachprüfung der verschiedenen Verfahren zur Ermittlung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung haben kürzlich W. Schultes und R. Nübel¹⁾ vorgenommen. Dabei ergab sich folgendes.

Mit Ausnahme der Formel von H. Langbein²⁾ und des zeichnerischen Verfahrens von A. Gramberg³⁾ sind sämtliche bisher vorgeschlagenen Korrektionsmethoden von ausreichender Genauigkeit. Die zeichnerischen Verfahren sind jedoch ungleich umständlicher als die rechnerischen. Bei der Regnault-Pfaunderschen Formel⁴⁾ ist zu beachten, daß in der Rechnungsdurchführung positive Größen negativ und negative Größen positiv eingesetzt werden müssen, es wird daher eine entsprechende Abänderung der Formel vorgeschlagen.

Im einzelnen werden ferner zwei neue Formeln zur Berechnung der Temperaturkorrektur angegeben, von denen die erstere genauer und

¹⁾ Die Wärme 58, 15 (1935). — ²⁾ F. Stohmann, Cl. Kleber und H. Langbein, Journ. f. prakt. Chem. 39, 503 (1889); vergl. diese Ztschrft. 28, 610 (1889). — ³⁾ Techn. Messungen, 4. Aufl., S. 446 (1920). — ⁴⁾ Pogg. Ann. 129, 102 (1866).

sicherer und dennoch nicht schwieriger als die Regnault-Pfaundersche Formel ist, während die zweite, rechnerisch wesentlich einfachere in ihrer Genauigkeit etwa der Regnault-Pfaunderschen Formel gleich zu achten ist.

Dabei werden die Teilgebiete der drei Versuchsabschnitte nicht mehr getrennt, sondern in ihrer Gesamtheit betrachtet. Als Bezeichnungen sind im folgenden gewählt:

	Vor- versuch	Haupt- versuch	Nach- versuch
Temperaturablesungen	t'	t	t''
Zeiger der Temperaturablesungen .	$0-1$	$0-m$	$0-n$
Mitteltemperatur im Gesamt- abschnitt	t_v	t_h	t_n
Temperaturänderung im Gesamt- abschnitt	ΔV	$\Delta H^*)$	ΔN
Mittlere Temperatur nach Teil- abschnitten	δ_v	—	δ_n
Mittlerer Temperaturabfall nach Teil- abschnitten	Δ_v	—	Δ_n
Temperaturänderung nach Teil- abschnitten	—	δ	—

* Durch Wärmeaustausch mit der Umgebung.

Die genaueste Formel für die Korrektur lautet:

$$c = \Delta V - \frac{\frac{m-1}{\sum t} - \frac{m-1}{\sum t'} + \frac{t_0 + t_m - \Delta V}{2}}{\frac{m-1}{\sum t''} - \frac{m-1}{\sum t'} + \frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\Delta N - \Delta V}.$$

Dabei müssen die Gesamtzeiten je des Vor-, Haupt- und Nachversuchs einander gleich sein, andernfalls läßt man die überflüssigen ersten Ablesungen des Vorversuchs und die letzten des Nachversuchs fallen.

Die zweite einfachere Formel lautet:

$$c = m \cdot \delta_v - \frac{\delta_n - \delta_v}{\left(t_m + \frac{\delta_n}{2}\right) - \left(t_0 - \frac{\delta_v}{2}\right)} \left(\frac{m-1}{\sum t} + \frac{t_0 + t_m}{2} - m \cdot t_v\right).$$

Darin ist $t_0 - \frac{\delta_v}{2}$ die mittlere Temperatur des an den Hauptver-

such grenzenden letzten Teilausschnittes des Vorversuchs, $t_m + \frac{\delta_n}{2}$ die mittlere Temperatur des ebenso an den Hauptversuch grenzenden ersten Teilabschnitts des Nachversuchs.

Wenn daraufhin die im Vergleich zu den Temperaturen geringen Größen $\frac{\delta_v}{2}$ und $\frac{\delta_n}{2}$ im Nenner gestrichen werden, erhält man nach verschiedenen Umwandlungen:

$$c = -m\delta_v - (\delta_n - \delta_v) \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{\sum (t - t_0)^{m-1}}{t_m - t_0} \right).$$

Diese Formel ist wesentlich einfacher als die von Regnault-Pfaundler, besitzt jedoch die gleiche, für die praktische Verwendung vollkommen ausreichende Genauigkeit.

Ferner wird empfohlen, die Anfangs- und Endtemperatur aus dem Vor- und Nachversuch zu berechnen. Dies ist sehr einfach möglich nach den Formeln:

$$t_0 \text{ (korrigiert)} = t_v + \frac{1}{2} \delta_v = t_v + \frac{\Delta V}{2},$$

$$t_m \text{ (korrigiert)} = t_n + \frac{n}{2} \delta_n = t_n + \frac{\Delta N}{2}.$$

Einzelheiten über die Ableitungen dieser Formeln sind in der Originalarbeit einzusehen.

Im Newcastle Coal Survey Laboratory wurde nach einer Mitteilung des British Fuel Research Board¹⁾ ein Gascalorimeter für geringe Gasmengen entwickelt. Das Calorimeter besteht aus einem kupfernen Wasserbad, an dessen unterem Ende ein in einer Bürette abgemessenes Volumen des Gases mit Sauerstoff aus einer Quarzdüse von 0,5 mm Öffnung verbrannt wird. Die Zündung erfolgt mittels einer Funkenstrecke, der Feuchtigkeitsgehalt der Abgase wird größtenteils bereits in der Verbrennungskammer, der restliche Anteil daraufhin in spiralförmig eingebauten kupfernen Abgasröhren niedergeschlagen.

Das Gasvolumen wird so bemessen, daß in dem Wasserbad ein Temperaturanstieg von etwa 2° eintritt. Die Abweichung zwischen mehreren Einzelbestimmungen, sowie bei Vergleich mit Gascalorimetern anderer Bauart betrug bei Gasen mit einer Verbrennungswärme von 4500 kcal im Höchstfall 30 kcal.

Ein adiabatisches, nicht isothermes Mikrocalorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkungen radioaktiver Stoffe hat A. Sanielevici²⁾ beschrieben. Dieses Gerät besteht aus Silber, enthält eine Ampulle mit 2,2 mg Radium-Bariumsulfat und hängt an einem Seidenfaden in einer mit einem Schliffstopfen versehenen evakuierten Glaskugel, die sich wiederum in einem Wasserbad mit Rührer, Heizwiderstand und einem Ultra-Beckmann-Thermometer befindet. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Silbercalorimeter und dem Bad wird über zwei Thermolemente mittels eines empfindlichen Galvanometers angezeigt, wobei das Wasserbad auf elektrischem Weg so geheizt wird, daß der Galvanometeraussschlag 0 ist. Der Wasserwert des

¹⁾ Gas Age Record **74**, 553 (1934). — ²⁾ Journ. de chim. physique **30**, 513 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 422 (1934).

Silbercalorimeters ist durch kleine Korrekturen für Luftgehalt, Strahlung usw. zu berichtigen. Der stündliche Temperaturanstieg kann auf diese Weise mit einem Fehler von etwa 1% genau gemessen werden. Im einzelnen wurde je g Radium und Stunde eine Wärmeabgabe von 133,0 cal festgestellt. Weitere Einzelheiten in der Originalarbeit.

Auf die Vorteile der elektrischen Kompensation bei der Mikrocalorimetrie hat A. Tian¹⁾ hingewiesen, wobei zum Ausgleich der Wärmeentwicklung zweckmäßigerweise der Peltiereffekt herangezogen wird. Als Calorimeter dient ein solches von möglichst kleinem Ausmaß und großer Oberfläche, so daß die Wärme rasch an eine äußere, dicht anschließende Metallhülse abgegeben wird. Der Peltiereffekt wird im Metall dieser Hülse erzeugt, ebenso trägt diese die Lötstellen der Thermoelemente. Als äußerer Wärmeschutz des Gerätes dient ein in den Boden des Calorimeterraumes eingelassener gut isolierter Wasserbehälter. Einzelheiten über den Bau, die Betriebsweise und die Fehlermöglichkeiten des Gerätes sind in der Originalarbeit einzusehen. H. Brückner.

Eine praktische Methode zur Erzielung beständiger niedriger Temperaturen gibt J. W. Sulzow²⁾ an. Er benutzt dabei Lösungen von $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser, von denen eine Lösung von 1,43:1 bei $-54,9^\circ$ eine solche von 1,25:1 bei $-39,9^\circ$ und eine von 0,85:1 bei $-22,7^\circ$ gefriert und diese Temperatur längere Zeit konstant erhält. Sulzow gibt solche Lösungen zu etwa 200–250 ccm in Gläser von 500 ccm und bringt sie durch flüssige Kohlensäure oder flüssigen Sauerstoff zum Gefrieren. Die gefrorenen Massen halten die Temperatur beim Auftauen im Zimmer ohne jegliche Isolierung dabei 30–40 Minuten konstant und können daher bequem im Laboratorium bei den verschiedensten Bestimmungen wie z. B. zur Bestimmung des Erstarrungs- oder Gefrierpunktes der Schmieröle benutzt werden. W. Dehio.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. Dehio. H. Brückner. W. M. Hartmann.

Eine Aluminiumbestimmung in Aluminiummetall und dessen Legierungen hat J. J. Lurje³⁾ angegeben. Die Methode beruht auf der elektrolytischen Abscheidung der hauptsächlichsten Metalle wie Ag, Cu, Fe, Cr, Ni, Co, Mn, Sn, Mo usw., während Al, Ti, Zr, V, U, Be und Mg zurückbleiben. Die zurückbleibenden Elemente kommen außer Mg nur sehr selten in Frage. Letzteres bleibt bei der Bestimmung in Lösung. Zur Elektrolyse dient ein sehr einfacher Apparat (aus Abb. 7, S. 117, ersichtlich), der aus einem Schütteltrichter mit sehr breiter Öffnung besteht, in dessen Ablaufrohr ein Glasrohr eingeschmolzen ist, dessen oberes Ende ein eingeschmolzenes Häkchen aus Platindraht berührt, welches man mit dem negativen Pol durch einen Draht verbinden kann. Im oberen Teil

¹⁾ Journ. de chim. physique **30**, 665 (1933). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 557 (1934). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 495 (1934).

befindet sich als Anode eine flache Spirale aus Platindraht, die man direkt durch einen Kupferdraht mit der Stromquelle (Akkumulator usw.) verbindet, oder indem man den Kupferdraht (wie auf der Abbildung) durch ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr leitet. Als Kathode dient Quecksilber, das man so weit in den Apparat gibt, daß es bis etwa 1 mm unter den Rand des unteren Glasrohres reicht, wobei die Oberfläche des Quecksilbers etwa 5 cm $\varnothing$ betragen soll. Zur Bestimmung löst man 0,5 g der Substanz in 35–40 ccm verdünnter Salzsäure (1:4), filtriert vom Ungelösten ab und wäscht letzteres mit heißem salzsauren Wasser (2:98), fällt dann die Kieselsäure durch Eindampfen mit konz. Salzsäure und filtriert sie ab. Zum Filtrat gibt man so lange Ammoniak, bis die entstehende Fällung sich nur langsam wieder löst, und kann dann auf zweierlei Weise elektrolysieren. Entweder gibt man 3–4 ccm Schwefelsäure (1:9) zur Flüssigkeit, gibt diese in den Apparat und elektrolysiert 1 Stunde und 20 Minuten bei 5–7 V und 5–6 Amp. oder man versetzt die Flüssigkeit mit 5 ccm Salzsäure (1:9), gibt sie in den Apparat und setzt noch 1–2 g salzsaures Hydroxylamin zu. In diesem Fall elektrolysiert man nur 1 Stunde bei 5–7 V und 5–6 Amp. Die Fällung des Aluminiums erfolgt weiter nach der Methode von E. G. R. Ardagh und G. R. Bongard¹⁾.

Zum Vergleich wurden noch die Methoden von A. Stock²⁾, sowie die Nitrit-Methode nach E. Schirm³⁾ herangezogen, doch erwies sich die zuerst genannte als durchaus praktisch und bequem ausführbar, während die beiden anderen erhöhte Werte gaben.

Die Reinigung des Quecksilbers geschieht, indem man es in dünnem Strahl in eine 5%ige Quecksilbernitratlösung laufen läßt, die 10% Salpetersäure enthält. Ein 3maliges Einlaufenlassen genügt meistens. Später wäscht man es mit reinem Wasser und trocknet bei 110°.

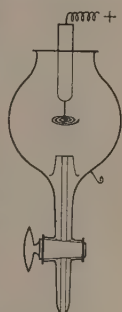


Abb. 7.

W. Dehio.

Untersuchung von Stahl. Eine analytische Bestimmung des Titans in Spezialstählen, bei denen es sich hauptsächlich um Chrom-Vanadin-Molybdän-Stähle handelt, wird von K. A. Suchenko⁴⁾ gegeben. Es handelt sich dabei um zwei Arten der Titration, und zwar um eine mit Methylenblau und um eine mit Eisenchlorid. Die Methylenblaulösung soll 0,02 n sein und wird durch Lösen von 6,4 g Methylenblau zum Liter hergestellt. Die Lösung läßt man 24 Stunden stehen und stellt sie dann gegen eine Titanochloridlösung ein, die man sich durch Schmelzen von 0,1668 g TiO_2 mit Soda, Lösen der Schmelze in Salzsäure und Auffüllen mit Wasser auf 1 l herstellt. Den Gehalt dieser Lösung ermittelt man gravimetrisch. Zur Einstellung werden 10–15 ccm derselben mit Zink im CO_2 -Strom reduziert und mit der Methylenblau-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 66, 287 (1925). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 40, 480 (1901). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 49, 313 (1910); 93, 288 (1933). — ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 499 (1934).

lösung titriert. Die Eisenchloridlösung enthält 10 g Eisenchlorid im Liter und wird gleichfalls gegen Titanochlorid eingestellt. Als Indikator dient bei der letzteren Rhodanammon.

Zur Ausführung löst man 0,5 g des Stahls in Schwefelsäure (1:10) und oxydiert mit Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und oxydiert das Chrom mit Ammonpersulfat (bis zum Auftreten einer himbeerroten Färbung). Hierauf kühlt man ab und fällt Titan und Eisen mit Ammoniak. Enthält der Stahl mehr als 0,5% Vanadin, so führt man die Fällung am besten mit Lauge aus. Bei großen Gehalten an Molybdän und Vanadin ist eine Wiederholung der Fällung zu empfehlen. Den mit heißem Wasser ausgewaschenen Niederschlag löst man auf dem Filter in heißer Salzsäure (1:1), dampft die Lösung auf 15 ccm ein und setzt 15 ccm Salzsäure (D 1,19) zu. Zu dieser konz. Lösung gibt man 7–8 g Zink zur Reduktion des Titans, und verbindet den Kolben, während man ihn abkühlt, mit einem solchen mit konz. Natriumbicarbonatlösung. 15 Minuten nach dem Beginn der Reduktion gibt man noch 30–40 ccm Salzsäure hinzu und wartet, bis die Lösung sich violett färbt. Wenn alles Zink gelöst ist, gibt man noch 2–3 g Zink sowie 10 ccm Salzsäure (D 1,19) zu und erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Zinks. Hierauf kühlt man in einer Kohlensäureatmosphäre ab, gibt einige Krystalle Rhodanammon zu und titriert schnell mit der Eisenchloridlösung bis zum Auftreten einer Rotfärbung. Bei der Titration mit Methylenblau verfährt man wie oben, führt die Titration aber in der heißen Lösung aus.

Eine schnell ausführbare Tüpfelmethode zum Nachweis von Chrom und Molybdän, die sich vorwiegend auf den Nachweis dieser Substanz in Stählen und Stahlerzeugnissen bezieht und den Nachweis ohne Zerkleinerung der Substanz ermöglicht, veröffentlichen S. P. Leiba und M. M. Schapiro¹⁾.

Zuerst wird das betreffende Metall glatt gefeilt und mit Benzin und Alkohol entfettet, dann gibt man zum Chromnachweis auf die gereinigte Fläche einige Tropfen Schwefelsäure (1:3) und wartet, bis die Säure vollständig in Reaktion getreten ist. Hierauf gibt man 2–3 Tropfen einer frisch bereiteten konz. Lösung von Natriumsuperoxyd hinzu und vermischt sie mit der Säure, wobei nur die Chromate gelöst werden und die anderen Metalle ausfallen. Mit einer Pipette bringt man die Flüssigkeit und den Niederschlag auf ein Filtrierpapier und gibt auf den sich um den Niederschlag bildenden feuchten Rand 1 Tropfen einer gesättigten Lösung von Benzidinacetat in 50%iger Essigsäure. Bei Gegenwart von Chrom tritt dabei eine Blaufärbung auf. Man hat aber darauf zu achten, daß die Benzidinlösung nicht mit dem Niederschlag in Berührung kommt, da auch andere oxydierende Substanzen bläuernd wirken.

Zum Molybdännachweis bereitet man das Material ebenso vor und gibt auf dasselbe 1 Tropfen einer Lösung von 2 g Brom und 4 g Kaliumbromid in 10 ccm Wasser. Beträgt der Molybdängehalt weniger als 0,3%,

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 503 (1934).

so entfernt man den Tropfen, sobald er sich entfärbt hat, mit einem Stückchen Filtrierpapier und gibt auf dieselbe Stelle einen neuen Tropfen, den man nach seiner Entfärbung ebenso wieder entfernt (bei Molybdängehalten von 0,3–1% genügt die Behandlung mit 1 Tropfen der Brom-Bromidlösung). Nun gibt man gleich 1 Tropfen Schwefelsäure (1:5) auf die behandelte Stelle und fügt nach 2–3 Minuten 1 Tropfen einer 2%igen wäßrigen Lösung von Kaliumxanthogenat hinzu, worauf bei Anwesenheit von Molybdän eine himbeerrote Farbe auftritt, die am Rande beginnt und zur Mitte hin fortschreitet. Den gefärbten Tropfen kann man zur genauen Feststellung der Färbung auf ein Stückchen Filtrierpapier übertragen. Sollte eine stärkere Säure zur Lösung benutzt werden, so muß sie vor Zugabe des Xanthogenats durch 1 Tropfen Wasser verdünnt werden, da das Xanthogenat sonst zerstört wird.

W. Dehio.

Zur Anwendung der Methode von A. Stock¹⁾ zur Fällung von Fe und Al als Hydroxyden hat G. Brissgalow²⁾ Versuche ausgeführt, in denen er feststellte, daß die Methode sehr gut anwendbar ist, wenn der Kieselsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung 0,03% nicht übersteigt. Wenn bei einem höheren Gehalt an Kieselsäure die Einwäge 0,6 g ausmacht, gehen jedoch 35–40% Kieselsäure in Lösung und beeinflussen die Werte.

W. Dehio.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen, die es ermöglicht, die Bestimmung in 40–45 Minuten mit einer Genauigkeit bis auf 0,1% auszuführen, veröffentlichen R. N. Golowaty und Sidorow³⁾. Nach derselben gibt man 0,4 g der fein zerkleinerten Erze in eine Porzellanschale, befeuchtet sie mit Wasser, gibt 10–15 ccm Salzsäure (D 1,19) hinzu und engt sie bis zur Dickflüssigkeit ein. Darauf kühlt man ab, gibt 7–8 ccm Schwefelsäure (1:1) hinzu, erhitzt auf dem Sandbad bis zur starken Entwicklung der weißen Anhydridämpfe, und erhitzt dann noch 6–12 Minuten weiter. Nach dem Abkühlen befeuchtet man die Masse mit 10 ccm Salzsäure, verdünnt mit heißem Wasser auf 100 ccm, filtriert und wäscht 2mal mit heißer Salzsäure und 2mal mit heißem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt.

Die angegebenen Resultate zeigen gute Übereinstimmung mit den durch vorherige Sodaschmelze mit nachheriger Abscheidung der Kieselsäure erhaltenen Werte.

W. Dehio.

Für die Schnellbestimmung geringer Mengen Natrium schlagen E. R. Caley, C. T. Brown und H. P. Price⁴⁾ die Anwendung der Zentrifugiermethode vor. Als Fällungsreagens dient eine alkoholische Uranylacetatlösung, die durch Auflösen von 30 g Uranylacetat (2 H₂O), 150 g Magnesiumacetat (4 H₂O) und 20 ccm Eisessig in 500 ccm 95%igem Alkohol und Auffüllen mit Wasser auf 1 l Lösung hergestellt wird. Als Zentrifugierröhrchen dienen solche von 15 ccm Inhalt, deren Boden in eine Capillare von 35 mm Länge und 1,5 mm lichtem Durchmesser ausläuft, so daß ihre Graduierung auf 0,01 ccm möglich ist.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 40, 480 (1901). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 508 (1934). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 3, 555 (1934). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 202 (1934).

Für die Durchführung der Bestimmung gibt man 10 *ccm* des Reagenses sowie 2 *ccm* der Lösung, die nicht mehr als 2 *mg* Natrium enthalten soll, in das Zentrifugierröhrchen, schüttelt 10 Minuten lang, zentrifugiert nachfolgend zunächst die gleiche Zeitdauer mit 1600—2000 Umdrehungen in der Minute und setzt dies jeweils 3 Minuten lang fort, bis das Volumen des Niederschlages einen konstanten Wert angenommen hat.

Das Reinigen der Zentrifugierröhrchen erfolgt mit Bichromat-Schwefelsäure, Nachspülen mit Alkohol und Trocknen bei 100—110°. Wichtig für Vergleichsbestimmungen ist ferner die Einhaltung einer stets gleichen Zentrifugiergeschwindigkeit. Im einzelnen wurde bei der Eichung für 1 *mg* Natrium ein Niederschlagsvolumen von 0,078 *ccm* erhalten.

Lithium- und Kalium-Ionen wirken bei nicht zu hohen Konzentrationen auf die Versuchsergebnisse nicht störend. Die Methode ist vor allem geeignet für Natriumbestimmungen in Wässern und in biologischen Materialien.

H. Brückner.

Zur Reduktion des Phosphormolybdatniederschlages bei der colorimetrischen Phosphorbestimmung hat G. van der Lingen¹⁾ an Stelle des von A. P. Briggs²⁾ angegebenen Gemisches von Natriumsulfit und Hydrochinon die Anwendung eines Gemisches von Natriumsulfit und „Elon“ (p-Methylaminophenolsulfat) empfohlen. Das letztere wird als eine 3,1275%ige Lösung zugegeben, wobei der Einfluß der Salpetersäure sich weniger stark bemerkbar macht und eine tiefere Färbung der reduzierten Lösung entsteht. Gleichzeitig wird die notwendige Reduktionsdauer bei 26,5° von 30 auf 20 Minuten abgekürzt. Im einzelnen gibt man in das Farbvergleichsröhrchen 10 *ccm* der Phosphatlösung, 1,5 *ccm* des Schwefelsäure-Ammoniummolybdatreagenses, je 1,5 *ccm* Elonlösung und 20%ige Natriumsulfitlösung und die erforderliche Salpetersäuremenge zu und verdünnt mit Wasser auf 16,5 *ccm*. Der Farbvergleich kann nach 20 Minuten vorgenommen werden. Die im allgemeinen in Blutfiltraten enthaltene Trichloressigsäure wirkt nicht störend auf die Bestimmung.

H. Brückner.

Legierungen. Bei der Zinnbestimmung im Lagermetall nach den Angaben von F. P. Treadwell³⁾ können Verlustquellen auftreten, über die F. Schwarz⁴⁾ nähere Angaben macht.

Es handelt sich um Temperaturerhöhungen bis nahe an den Siedepunkt von ZinnIV-chlorid, die bei unvorsichtigem Arbeiten Zinnverluste herbeiführen. So wurden z. B. dem Wasser eines Wasserbades Salze zugesetzt, um den Siedepunkt zu erhöhen und ein besseres, schnelleres Auflösen des Lagermetalls in Königswasser herbeizuführen. Bei stundenlangem Erwärmen der Aufschlüsse von besonders bleireichen Lagermetallen wurden dabei Verluste an Zinn bis zu 10% festgestellt. Auch ein Eindampfen des alkoholhaltigen Filtrates vom Bleichlorid über freier

¹⁾ Analyst 58, 755 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 70, 93 (1927). —

³⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 208 (1930). —

⁴⁾ Bulet. Facultății de Științe din Cernăuți 6, 225 (1932).

Flamme führt zu Zinnverlusten, weil, worauf schon Treadwell aufmerksam macht, die alkoholische Flüssigkeit in diesem Fall an der Wandung und sogar über den Rand der Schale kriecht, dort überhitzt wird und ein Verlust an ZinnIV-chlorid entsteht. Eine dritte Möglichkeit, Zinn infolge Überhitzung zu verlieren, entsteht bei der Oxydation des Abdampfrückstandes des alkoholischen Filtrates mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure. Zur Vermeidung dieser Zinnverlustquellen soll man nach F. Schwarz die Auflösung des Lagermetalls auf einem heißen Wasserbad vornehmen, dessen Temperatur unter 100°C liegt. Das Eindampfen des alkoholischen Filtrates geschieht am besten bei denselben Temperaturverhältnissen auf dem Wasserbad in einer möglichst großen, konischen Porzellanschale, in der kein Kriechen der Flüssigkeit stattfindet. Dasselbe gilt für die anschließende Oxydation mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure und für das Einengen auf ein kleines Volumen.

Für die vollständige Analyse eines Lagermetalls übergießt M. P. Foerster¹⁾ eine Einwage von 2,5 g in einem Becherglas mit rauchender Salpetersäure und läßt dann vorsichtig die gleiche Menge Wasser zufließen. Sobald die heftig einsetzende Reaktion schwächer wird, unterstützt man den Löseprozeß durch gelindes Erwärmen. Durch den Gebrauch der rauchenden Salpetersäure entstehen grobkörnige, leicht filtrierbare Oxydteilchen, die nur wenig Blei und Kupfer zurückhalten. Nach beendigter Zersetzung erhitzt man noch einige Zeit weiter, um die meiste Salpetersäure zu vertreiben, gibt ein wenig Wasser zu und filtriert in ein Becherglas ab, in dem elektrolysiert wird. Die Oxyde bringt man quantitativ aufs Filter und wäscht sie etwas aus, dann bringt man sie noch feucht mit dem Filter in ein 250 ccm fassendes Jenaer Becherglas niedriger Form und behandelt sie nach den Angaben von H. Biltz²⁾ mit Natriumsulfid. Man setzt eine gesättigte Lösung, entsprechend 12–15 g Natriumsulfid, zu und dampft auf ein Volumen von 15–20 ccm ein, bedeckt mit einer umgestülpten Eindampfschale und erhitzt auf einem Asbestdrahtnetz unter zeitweiligem Umrühren mit einem Glasstab, der kleiner als der Becher hoch ist. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt man etwas abkühlen, fügt 10–15 ccm Wasser und 15 ccm Schwefelammon zu, und erhitzt bedeckt $\frac{1}{2}$ Stunde auf einem geschlossenen Wasserbad; dann nimmt man den Deckel ab und erhitzt im Wasserbad, bis der Geruch des Schwefelammons nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach Zugabe von 100–120 ccm heißem Wasser läßt man über Nacht stehen; in dieser Zeit scheiden sich die unlöslichen Sulfide ab. Diese filtriert man auf ein gewöhnliches Faltenfilter in einem kleinen Trichter mit Hahn ab und läßt das Filtrat in ein 250 ccm-Meßkölbchen fließen. Bei jedesmaligem Schließen und Öffnen des Hahnes wäscht man jetzt mit heißem Wasser aus, dem anteilweise 10 Tropfen der gesättigten Natriumsulfidlösung zugesetzt sind, bis die Marke erreicht ist.

Die auf dem Filter befindlichen Sulfide löst man mit siedender

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 15, 441 (1933). — ²⁾ Diese Ztschrft. 66, 257 (1925).

Salpetersäure zu der beiseite gestellten Hauptlösung und bestimmt darin in üblicher Weise Blei, Kupfer, Zink, Eisen usw.

Zu der Bestimmung des Zinns nimmt man 50 *ccm* der Sulfosalz-lösung, verdünnt, säuert mit Essigsäure an, sammelt den Niederschlag auf einem passenden Filter, trocknet 2–3 Stunden in einem Trockenschrank, gibt das Filter mit dem Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben und setzt 30 *ccm* Salzsäure zu, worauf man auf einem geschlossenen Wasserbad erwärmt, bis der größte Teil des Schwefelwasserstoffs entwichen ist. Dann setzt man 15–20 *ccm* Wasser zu, läßt erkalten, fügt etwa 1 *ccm* Chlorsäure zu, verschließt den Kolben und läßt stehen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Dann gibt man noch einige Tropfen Chlorsäure zu, wobei die Flüssigkeit wieder gelb wird, und filtriert nach einigen Stunden in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben. Ausgewaschen wird mit kleinen Anteilen einer Flüssigkeit, die in 150 *ccm* 20 *ccm* Salzsäure enthält.

Zu der Lösung gibt man einen Streifen Nickeldrahtnetz oder rundgebogenes Nickelblech, verschließt mit einem Contat-Göckelaufsatz und erhitzt gelinde während $\frac{3}{4}$ –1 Stunde. Danach läßt man abkühlen und hält dabei den Aufsatz dauernd mit Natriumbicarbonatlösung gefüllt. Nach dem Erkalten titriert man sofort mit 0,2 n-Jodlösung und Stärke. Die Resultate stimmen gut überein und sind genau.

Für die Bestimmung des Antimons pipettiert man ebenfalls 50 *ccm* der Sulfosalzlösung in einen 500 *ccm*-Kolben, dampft auf etwa 30 *ccm* ein, läßt erkalten, versetzt vorsichtig mit 30 *ccm* Schwefelsäure und einigen Glasperlen, neigt den Kolben und erhitzt bis zur Vertreibung des Wassers, richtet den Kolben auf, setzt einen Trichter auf und erhitzt kräftig weiter. Der Schwefel verschwindet zum Teil. Wenn die Lösung noch braun aber durchsichtig geworden ist, läßt man erkalten und gibt genügend Wasser zu (etwa 60 *ccm*), um sie dünnflüssig zu machen; hierbei scheidet sich Schwefel ab und es entweicht eine Menge Schwefeldioxyd. Man filtriert durch Glaswolle in einen gleichgroßen Kolben, wäscht mit 50 *ccm* Schwefelsäure (1:4) nach, verjagt das Wasser durch Erhitzen, setzt einen Trichter auf und erhitzt über freier Flamme, bis die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig ist. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 200 *ccm* Wasser, kühlt ab, setzt einige Tropfen Helianthinlösung zu und titriert in der Kälte mit Kaliumpermanganat bis zur Entfärbung,

Analysenproben von Weißmetallen und ihren Schmelzprodukten bestehen gewöhnlich aus Metall und Schlacke. Infolge der Ungleichmäßigkeit des Metalls muß davon eine dem Gewicht der Schlacke entsprechende größere Einwage in Lösung gebracht und ein entsprechender Teil dieser Lösung später dem Schlackenaufschluß zugesetzt werden.

H. Neubert¹⁾ gibt hierzu eine Analysenvorschrift. Von dem Metall löst man die 20 g Schlacke entsprechende Menge in einem 500 *ccm*-Mcßkolben mit konz. Salzsäure unter mäßigem Erwärmen auf. Das zurückbleibende Antimon und Kupfer bringt man mit etwas Natriumchlorat in Lösung, wenn nur Zinn titrimetrisch bestimmt werden soll, für die Be-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 60 (1933).

stimmung von Blei, Kupfer und Antimon ist jede passende Säure verwendbar. Man füllt mit konz. Salzsäure auf.

Zinnbestimmung. 0,5 g Schlacke schließt man in einem Tiegel mit Natriumsuperoxyd auf und zersetzt die Schmelze in einem 400 ccm-Becherglas mit Wasser; hierzu pipettiert man $\frac{1}{40}$ der Metalllösung, in diesem Fall 12½ ccm. Wenn nur wenig Kupfer vorhanden ist, worüber man sich durch einen Vorversuch überzeugt, neutralisiert man die Lösung mit Salzsäure, gibt noch 80 ccm davon im Überschuß zu und kocht diese Lösung, deren Volumen jetzt ungefähr 200 ccm beträgt, einige Minuten zur Vertreibung des Chlors. Nach dem Abkühlen ist sie fertig zur Reduktion und Zinntitration.

Wenn viel Kupfer vorhanden ist, versetzt man die klare salzsaure Lösung der Schmelze mit 10–15 ccm Ferrichloridlösung (500 g/5000 Wasser), gibt Ammoniak im Überschuß zu, dann 3–5 g Ammoncarbonat, kocht kurze Zeit und filtriert. Nach dem Auswaschen des Kupferniederschlags durchstößt man das Filter, spült den Niederschlag in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben und wäscht das Filter mit Salzsäure (1:1) nach. Vollständiges Auswaschen des Niederschlags ist nicht erforderlich, da geringe Mengen die Zinntitration nicht beeinflussen. Zu dem Niederschlag gibt man genügend Salzsäure, so daß noch 80 ccm davon im Überschuß sind, löst unter Erwärmen und verfährt wie vorher.

Antimonbestimmung. 2 g Schlacke schmelzt man im Eisentiegel mit Superoxyd, zersetzt die Schmelze mit Wasser, spült den Tiegel innen und außen ab, setzt $\frac{1}{10}$ der Metalllösung zu (= 2 g Schlacke) und dann 70–80 ccm gelbe Natriumsulfidlösung (250 g krystallisiertes Natriumsulfid werden mit so viel Schwefel zu 1,2 l gelöst, daß eine tiefgelbe Lösung entsteht). Diese Lösung spült man in einen 500 ccm-Meßkolben über, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trocknes Filter. 250 ccm des Filtrates säuert man mit 100 ccm konz. Salzsäure an, kocht auf 150–175 ccm ein, setzt weitere 30 ccm konz. Salzsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene ArsenIII-sulfid filtriert man durch ein vorher mit Salzsäure (1:1) befeuchtetes Papierfilter ab, wäscht 2mal mit Salzsäure und schließlich mit heißem Wasser nach. Das Filtrat dampft man nach Zusatz von 3–5 g Natriumchlorat bis zur Krystallabscheidung ein, kühlt ab, setzt 100 ccm Wasser zu und schüttelt, bis eine klare Lösung entsteht. Dann setzt man einige Krystalle Kaliumjodid zu und titriert das freigewordene Jod mit Natriumthiosulfat.

Blei- und Kupferbestimmung. 1 g der säureunlöslichen Schlacke schmelzt man wie vorher mit Superoxyd im Eisentiegel, zersetzt mit Wasser, gibt $\frac{1}{20}$ der Metall-Lösung zu (= 1 g Schlacke), versetzt mit 60 bis 70 ccm der gelben Natriumsulfidlösung und kocht gelinde. Blei und Kupfer fallen als Sulfide aus. Diese werden abfiltriert und 2mal mit verdünnter Natriumsulfidlösung ausgewaschen. Man bringt das Filter mit dem Niederschlag in das Becherglas zurück, gibt 25 ccm konz. Schwefelsäure zu und zerstört das Filter durch Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen bis zum starken Rauchen. Nach dem Abkühlen verdünnt

man mit Wasser, kocht, bis die Eisensalze gelöst sind, und filtriert das Bleisulfat nach dem Erkalten ab. Das Blei wird als Chromat bestimmt. Im Filtrat wird das Kupfer als Cuprorhodanid gefällt und dann elektrolytisch abgeschieden.

Bei stark bleihaltigen Weißmetallen muß man die Metall-Lösung auf ein Volumen von 1000 *ccm* oder noch mehr bringen, um eine Abscheidung von Bleichlorid zu verhüten. Auch muß bei der Oxydation ein Überschuß von Salpetersäure vermieden werden.

Eine Schnellbestimmung des Kupfers in Weißmetallen führen E. Azzarello und A. Accardo¹⁾ durch direkte Fällung des Kupfers als Kupfer-Salicylaldoxim²⁾ neben Zinn, Antimon, Blei usw. aus. 1,25 *g* Weißmetallspäne digeriert man bei Zimmertemperatur mit 15 *ccm* Königswasser bis zur Zersetzung, erhitzt dann gelinde, setzt eine konz. wäßrige Lösung von 8–10 *g* Weinsäure sowie 25 *ccm* Natronlauge (D 1,16) zu und verdünnt mit Wasser auf etwa 75 *ccm*. Zur völligen Lösung des Bleichlorids erhitzt man zum Sieden, läßt es durch Abkühlen wieder auskrystallisieren und füllt auf 125 *ccm* auf. 100 *ccm* dieser Lösung (= 1 *g* Substanz) werden abgemessen, in einem 300 *ccm*-Becherglas unter Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge (D 1,16) neutralisiert und mit 2–3 Tropfen konz. Salzsäure und einem mäßigen Überschuß einer 1%igen Lösung von Salicylaldoxim versetzt. Durch einen weiteren Zusatz des Fällungsmittels überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Kupferabscheidung, dekantiert dann durch einen Glasintertiegel, zuerst ohne Saugen, dekantiert mit kaltem Wasser nach, bringt den Niederschlag quantitativ in den Tiegel und wäscht ihn mit kaltem Wasser vollständig aus. Der Umrechnungsfaktor ist 0,1895, der Fehler beträgt $\pm 0,04\%$.

Für die rein elektrolytische Analyse gewisser Legierungen von Antimon, Kupfer und Zinn benutzen A. J. Lindsey und H. J. S. Sand³⁾ eine besonders zu diesem Zweck konstruierte Elektrodenkombination, die in dieser und in einer früheren Abhandlung⁴⁾ ausführlich beschrieben und abgebildet ist.

Etwa 0,3 *g* des Musters löst man durch Erwärmung mit 10 *ccm* konz. Salzsäure. Tritt keine vollständige Lösung ein, so setzt man zur Vermeidung von Zinnverlusten durch Verflüchtigung als ZinnIV-chlorid 10 *ccm* 10%ige Ammonchloridlösung zu und dann erst Kaliumchlorat in geringen Mengen. Zu der fertigen Lösung gibt man 5 *ccm* konz. Salzsäure und 1 *g* Hydroxylaminchlorhydrat und verdünnt auf etwa 100 *ccm*. Die Elektrolyse wird begonnen mit einer (gesättigten Kalomel-) Hilfselektrode, deren Potential nicht mehr als 0,40 V beträgt, bei der Temperatur von 65–75° C. Bei diesem konstanten Potential treten die schon von A. Lassieur⁵⁾ erwähnten Stromschwankungen auf; schließlich erreicht

¹⁾ Annali Chim. Appl. 23, 483 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2626 (1934). — ²⁾ F. Ephraim, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 63, 1928 (1930); vergl. diese Ztschrft. 83, 144 (1931). — ³⁾ Analyst 59, 335 (1934). — ⁴⁾ H. J. S. Sand, Analyst 54, 275 (1929); vergl. diese Ztschrft 81, 467 (1930). — ⁵⁾ Elektroanalyse Rapide, S. 192. Vergl. auch diese Ztschrft. 67, 361 (1925/26); 68, 420 ff. (1926).

die Stromstärke etwa 0,3 Amp. in etwa 25 Minuten. Die Hilfselektrode wird jetzt herausgespült und die Elektrolyse für weitere 5–10 Minuten fortgesetzt. Der Niederschlag von Kupfer und Antimon wird gewogen, in einem Gemisch von 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 5 *ccm* Flußsäure (40%ig) aufgelöst und die Lösung auf 100 *ccm* verdünnt. In dieser Lösung wird das Kupfer genau nach der Vorschrift von Lassieur abgeschieden. Nähere Angaben hierüber fehlen.

Die Zinnbestimmung wird in dem vom Kupfer und Antimon befreiten Elektrolysat ausgeführt. Man setzt 1 *g* Hydroxylaminchlorhydrat zu und elektrolysiert während 15–20 Minuten bei 1–1,5 Amp. Wenn man die gesättigte Kalomelelektrode während des überwiegenden Zeitraums der Elektrolyse auf 0,60 V hält und die Spannung nur zuletzt auf 0,80 V ansteigen läßt, erhält man einen gut beschaffenen Niederschlag.

Aus den Beleganalysen sieht man, daß die Kupferbestimmung bei Anwesenheit von 11–13 *mg* Cu stets etwas zu hoch, bis zu 1 *mg*, ausfällt, beim Antimon (0,04–0,07 *g*) sind bessere Werte zu verzeichnen (– 0,4 bis + 0,3 *mg* Sb), während beim Zinn (0,3 *g*) die Resultate um 2–3 *mg* zu niedrig ausfielen. Dieser Nachteil der Methode Lassieur ist auch schon von anderer Seite bestätigt worden. (Der Zinnverlust dürfte seinen Grund in der Verflüchtigung von SnIV-chlorid beim Löseprozeß haben, wenn das Lösen zu lange dauert und die kleine Menge Lösung zu stark erwärmt wird. W. M. H.)

C. W. Anderson¹⁾ veröffentlicht ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren zur Bestimmung der kleinen Mengen von Antimon, die in Lot, reinem Zinn und Blei und in Weißmetallen enthalten sind. Da aber das als neu beschriebene Verfahren in allen Einzelheiten der bestens bekannten Methode von St. Györy²⁾ entspricht, erübrigt sich Weiteres, zumales auch bei Anwesenheit von Kupfer nicht brauchbar ist.

Ernste Beachtung verdient aber eine Arbeit von C. L. Barber³⁾ über die Bestimmung kleinster Mengen von Antimon in Lot.

Von einem Barren reinsten Lotes, enthaltend 0,003% Sb, wurde Probe genommen; davon wurden 11 gleiche Teile von je 150 *g* gezogen. Zu 4 dieser Teile wurde Antimon zugesetzt, so daß der Antimongehalt dieser 4 Teile 0,12% betrug. Diese 11 Proben wurden an 7 Laboratorien von nationalem und internationalem Rufe gesandt. Die Befunde lauteten bei dem reinen Lot: 0,13, 0,07, 0,20, 0,05, 0,51, 0,18 und 0,21% Sb. Die vier ersten Laboratorien untersuchten auch die Proben mit 0,12% Sb. und fanden 0,23, 0,18, 0,27 und 0,19%. Die Untersuchungsmethoden sind nicht angegeben.

Bei der Suche nach den Ursachen dieser Unterschiede wurde nun bei der Auflösung von reinstem Zinn-Bleilot die interessante Beobachtung gemacht, daß dieses selbst bei langer Kochdauer anscheinend unangegriffen blieb, während Lot mit nur 0,01% Sb sofort angegriffen wurde und die geringe Menge Antimon nach beendeter Lösung in Form voluminöser schwarzer Flocken ausgefällt war.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 456 (1934). — ²⁾ Diese Ztschrift. 32, 415 (1893). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 443 (1934).

Eine Erfassung dieses abgeschiedenen Antimons durch Abfiltrieren und weitere Verarbeitung war jedoch nicht möglich, da beim Auswaschen mit Wasser (warum nicht Salzsäure? W. M. H.) der schwarze Niederschlag vom Filter verschwand und eine klare Lösung entstand.

Barber versuchte darauf diese Menge der abgeschiedenen Antimonflocken volumetrisch zu bestimmen, indem er ein Probeglas zu einer Capillare auszog und die durch Zersetzung des antimonhaltigen Lotes durch Kochen mit Salzsäure entstandenen Lösung hineingab. Die Capillare wurde aufrecht in eine Bürette gesenkt und auf diese Weise die Höhe der Antimonschicht abgelesen. Im Vergleich mit Lösungen von Lot mit bekanntem Antimongehalt konnte dann der Antimongehalt der fraglichen Probe unter Benutzung einer Kurve genau festgelegt werden. Diese Arbeitsweise versagte aber, wenn die zu untersuchende Probe neben dem Antimon mehr als die gleiche Menge Wismut enthielt. Bei der 5fachen Menge Wismut traten Fehler bis zu 100% auf. Das Verfahren ist aber doch anwendbar bei wismuthaltigen Proben, wenn man nur feststellen will, ob der Antimongehalt eine bestimmte Grenze nicht überschreitet.

Von den bekannten brauchbaren Antimonbestimmungsmethoden ist neben der Permanganat-Methode von W. H. Low¹⁾ noch die Bromat-Methode von St. Györy²⁾, bzw. von H. W. Rowell³⁾ zu erwähnen. Bei beiden Methoden stören aber die auftretenden Unterschiede bei den Blindtitrationen, deren Ergründung die Ursache zu nachfolgendem Versuch war. 3 Teile des vorerwähnten Lotes mit etwa 0,003% Sb wurden mit verschiedenen Mengen von Antimon verschmolzen, so daß Proben mit 0,01%, 0,02% und 0,03% Sb entstanden. Von diesen 3 Proben und einer vierten Originalprobe wurde je 1 g in einem bedeckten 250 ccm-Becherglas mit 75 ccm konz. Salzsäure gekocht. Die 0,03%ige Probe ging mit Ausnahme weniger schwarzer Flocken von ausgeschiedenem Antimon innerhalb 8 Minuten vollständig in Lösung, die 0,02%ige in gleicher Weise in 11 Minuten und die 0,01%ige in 15 Minuten. Die reine Probe erforderte 95 Minuten abwechselndes Kochen und Digerieren auf dem Dampfbad bis zur vollständigen Lösung. Bei Interpolation der erhaltenen Werte von 5 g-Mustern konnte dann festgestellt werden, daß die reine Probe praktisch frei von Antimon war, wenn auch eine Kleinigkeit bei dem Kochen mit Salzsäure in Lösung gegangen sein sollte.

Mit dem reinen Lot entstand beim Aufschluß mit Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Salzsäure nach dem Erkalten bei der Titration mit 0,05 n-Permanganatlösung ein sehr hoher Blindversuch bei einem unscharfen Endpunkt. Der Blindversuch betrug immer noch 0,6–0,8 ccm, wenn das Bleisulfat vor der Titration abfiltriert wurde. Ein noch höherer Blindversuch trat bei der Bromat-Methode auf (Aufschluß mit Schwefelsäure). Wurde mit Salzsäure und Brom aufgeschlossen und mit Natriumsulfat reduziert, so bildete sich infolge der Fällung von Bleisulfat eine

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **17**, 869 (1895); vergl. diese Ztschrft. **57**, 565 (1918). — ²⁾ Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **25**, 1181 (1906); vergl. diese Ztschrft. **46**, 724 (1907).

wolkige Trübung, welche die Erkennung des Endpunktes ebenfalls unscharf machte. Bei Verwendung von je 5 g Einwage waren die Resultate wohl besser, es war aber immer eine Blindtitration zu verzeichnen, die anscheinend durch die verwendeten Chemikalien verursacht wurde. Nach längeren Versuchen erwies sich eine Einwage von 2 g als die beste. Verwendet wurden 12 ccm Schwefelsäure, 30 ccm Salzsäure und 350 ccm Wasser. Hier betrug der unvermeidliche Blindversuch nur 0,20 ccm 0,05n-Permanganatlösung, die von der Gesamttitration abgezogen werden müssen. Arsen würde bei der Permanganat-Methode mittitriert werden. Man vertreibt es daher durch Zusatz von wenig Wasser und Salzsäure zum Schwefelsäureaufschluß und einige Minuten währendes Kochen. Zu der Probe von reinem Lot, die 0,01% Arsen enthielt, wurde noch Arsen entsprechend 0,20% zugesetzt. Bei der anschließenden Analyse und Weglassung der Vertreibung des Arsens fand man 0,21% As, in der reinen Probe 0,01%.

Es folgen hier die Versuchsergebnisse mit der anschließend beschriebenen Methode.

% Sb vorhanden	0,03												
% Sb gefunden .	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03		
% Sb vorhanden	0,05			1,00					2,00				
% Sb gefunden .	0,06	0,06	0,05	0,06	0,98	0,98	0,98	0,99	1,00	1,98	1,99	1,99	1,99

Bei Ausführung der Methode macht man zuerst einen qualitativen Vorversuch. 1 g Feilspäne versetzt man in einem bedeckten 250 ccm-Becherglas mit 50 ccm konz. Salzsäure und kocht gelinde. Wenn das Metall sofort sichtbar angegriffen wird unter Freiwerden von kleinen Gasbläschen, so ist Antimon vorhanden. Wenn aber die Feilspäne nach 10 Minuten langem Kochen ruhig und zusammengebacken auf dem Boden liegen bleiben, so ist sicher kein Antimon vorhanden und die quantitative Bestimmung ist überflüssig. Fiel die Prüfung auf Antimon positiv aus, so wägt man 2 g der Feilspäne in einen 250 ccm-Extraktionskolben von etwa 16 cm Höhe und 7 cm Bodenbreite, gibt 12 ccm konz. Schwefelsäure zu, bedeckt mit einem aufrecht stehenden Porzellantiegel und erhitzt mit freier Flamme auf einer durchlochten Asbestplatte bis der Bleisulfatniederschlag rein weiß ist, dann kocht man unter zeitweiligem Umschwenken noch einige Minuten weiter. Nach dem Abkühlen setzt man vorsichtig 15 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure zu und kocht zur Vertreibung des Arsens 10 Minuten lang. Zu der kochenden Lösung fügt man 50 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure und kocht nochmals einige Minuten, um alles Antimon in Lösung zu bekommen. Man kühlt unter fließendem Wasser gut ab, filtriert unter Saugen durch einen Büchnertrichter (Nr. 3) wäscht 1mal durch Dekantation und dann noch 3mal auf dem Filter 10 ccm-weise mit Schwefelsäure (1:10). Das Filtrat wird in einem Becherglas mit Wasser auf 400 ccm verdünnt, das auf etwa 10°C abgekühlt war, und langsam mit 0,05n-Permanganatlösung

titriert, bis die Rötung durch 1 Tropfen nicht mehr sofort verschwindet, sondern zu bleiben scheint. Die Filtration muß rasch und die Titration anschließend geschehen, da sich sonst die Titration störendes Bleisalz abscheidet. Von dem Permanganatverbrauch ist die Blindtitration abzuziehen. Der Verfasser mußte bei seinen Versuchen 0,20 *ccm* als Blindversuch abziehen.

Zieht man den Permanganatverbrauch bei der Antimonbestimmung von dem Verbrauch eines anderen Versuches ab, bei dem das Arsen nicht verflüchtigt wurde, so erhält man bei gleichem Reagenzienverbrauch die dem vorhandenen Arsen entsprechende Menge Permanganat.

Die Bleibestimmung in gemischten Lötzinn- und Weißmetallrückständen erfordert gewöhnlich ein gesondertes Lösen des metallischen und Schmelzen des pulverigen Teiles. W. Boehm¹⁾ verjagt die Zinngruppe nach dem Vorschlag von E. Schürmann²⁾ durch direktes Eindampfen mit Brom-Bromwasserstoffsäure und verarbeitet den Abdampfdruckstand.

Die im Verhältnis Metall zu Feinem eingewogene Substanz wird mit 50–60 *ccm* Brom-Bromwasserstoffsäure (1:7) bis fast zur Trockne verdampft, diese Operation wird wiederholt; darauf wird mit 20 *ccm* Schwefelsäure stark abgeraucht. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Aufkochen bleibt ein körniger, leicht filtrierbarer Rückstand ungelöst, den man nach dem Erkalten und einigem Stehen abfiltriert, auswäscht und dann mit Ammonacetat auszieht. Es bleiben nur Sand und andere, aus dem Material stammende Verunreinigungen zurück. Aus der Ammonacetatlösung wird das Blei wieder ausgefällt und zur Wägung gebracht. Im Mittel von je vier Versuchen stimmten die Resultate des vorgeschlagenen Verfahrens mit denen des Schmelzaufschlußverfahrens bei derselben Substanz vollkommen überein. W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Aldehyde und Ketone. Aldehydbestimmung. M. W. Carey, L. W. Green und R. E. Schoetzow³⁾ berichten über ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Aldehyd in Äther. Gebraucht werden: 1. Fuchsin-schweflige Säure. 1 *g* Fuchsin wird in $\frac{1}{2}$ *l* heißem Wasser gelöst, langsam mit 20 *ccm* gesättigter Bisulfitlösung und dann mit 10 *ccm* Salzsäure versetzt, gemischt, abgekühlt, mit Wasser zu 1 *l* aufgefüllt, mit 1 *g* Pyrogallol versetzt und im Eisschrank aufbewahrt. 2. Aldehydfreier Äther. Der Äther wird erst mit gleichen Teilen 30%iger Bisulfitlösung 1 Stunde geschüttelt, dann mit $\frac{1}{5}$ Volumen 10%iger Natron-

¹⁾ Metall u. Erz **30**, 47 (1933). — ²⁾ Mitt. Mat.-Prüf.-Amt **42**, 13 (1924). — ³⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 1237 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2324 (1934).

lauge 10 Minuten lang behandelt und nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren geprüft. 3. Vergleichsaldehydlösungen: 1 g frisch destillierter Acetaldehyd wird in aldehydfreiem Alkohol zu 100 ccm gelöst (a). Von dieser Lösung wird 1 ccm mit aldehydfreiem Äther auf 100 ccm verdünnt, entsprechend 100:10⁶ Aldehyd (b). Hieraus werden weitere Verdünnungen mit 50, 30, 10 und 5:10⁶ Aldehyd hergestellt und im Eisschrank aufbewahrt. Außerdem ist die Lösung (b) frisch zu bereiten.

Verfahren: 5 ccm Äther, je 5 ccm der Lösungen unter 3 b und 5 ccm aldehydfreier Äther (2) mit je 5 ccm der fuchsin-schweifigen Säure (1) unterschichten und nach 20 Minuten die Farbe der etwa entstandenen Zone bei 20° colorimetrieren, gegebenenfalls unter Wiederholung mit anderen passenden Vergleichsverdünnungen. Empfindlichkeit qualitativ 1:10⁶, quantitativ 2–5 · 10⁶. Die Reaktion ist im Gegensatz zu anderen gebräuchlichen Aldehydreaktionen spezifisch für Aldehyd gegenüber Peroxyden, Aceton und Alkohol.

Zur Bestimmung von Formaldehyd in Methylolen geben J. Bougault und J. Leboucq¹⁾ folgendes Verfahren an: In einem Erlenmeyerkolben versetzt man 0,05–0,1 g der Probe mit 5 ccm Wasser und 60 ccm Neßlers Reagens und stellt 5–10 Minuten in ein siedendes Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Zugeben eines geringen Überschusses von Salzsäure unter Kühlen versetzt man mit 20 ccm 0,1 n-Jodlösung. Nachdem man bis zur Lösung von Quecksilber und Quecksilbersalzen geschüttelt hat, titriert man mit 0,1 n-Na₂S₂O₃-Lösung. 1 Mol. Formaldehyd = 2 Jod. Bei der Bestimmung von Methylenmethylolen verseift man zuerst mit 25%iger Schwefelsäure, destilliert ab und bestimmt im Destillat den Formaldehyd.

H. Schultes²⁾ berichtet über eine quantitative Aldehyd- und Ketonbestimmung mit Hydroxylaminsalz. Nachdem aus bestimmten Gründen die Bisulfitmethode³⁾ nicht zur Anwendung kommen konnte, griff der Verfasser auf das alte Verfahren von A. Brochet und R. Cambier⁴⁾ der rasch verlaufenden Oximbildung zurück und verbesserte es für seine Zwecke. Die freiwerdende Säure wurde bisher mit Methylorange als Indikator titrimetrisch bestimmt. Man erhält aber damit immer zu niedrige Werte. In einigen neueren Arbeiten⁵⁾ sind diese mittels empirischer Faktoren rechnerisch ausgeglichen worden. Als gut brauchbarer Indikator erwies sich nun Bromphenolblau, das gegenüber Methylorange (p_H = 3,0–4,4) bei einem um 0,2 höheren p_H-Wert auf alkalischer Seite (4,6) deutlich nach Blau umschlägt.

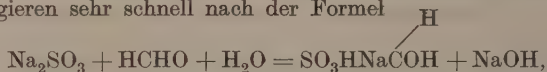
Wegen der zu erzielenden Genauigkeit läßt sich jetzt die Hydroxylaminmethode auch bei wissenschaftlichen Analysen von Stoffen mit Aldo- und Ketogruppen anwenden, soweit diese rasch unter Oximbildung reagieren.

¹⁾ Bull. Acad. Méd. 108 [3] 96 (1934); durch Chem Zentrbl. 105, I, 253 (1934). — ²⁾ Angew. Chem. 47, 258 (1934). — ³⁾ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., S. 489 (1931). — ⁴⁾ Compt. rend. 120, 449, 557 (1895); vergl. diese Ztschrft. 34, 623 (1895). — ⁵⁾ M. Marasco, Ind. Eng. Chem. 18, 701 (1926); vergl. diese Ztschrft 70, 249 (1927).

Ausführung der Bestimmung. An Reagenzien werden gebraucht: wäßrige 0,5 n-Lösung von Hydroxylaminsulfat, reinst, neutral gegen den Indikator Bromphenolblau (0,1 g in 100 ccm 30%igem Alkohol) 0,1 n-Natronlauge. Die zu untersuchende Lösung wird mit Hydroxylaminsulfat versetzt, mit 3—5 Tropfen Indikatorlösung versetzt und nach kurzem Umschütteln mit 0,1 n-Natronlauge in der Kälte sofort titriert, falls nicht bei langsamer reagierenden Stoffen vorheriges Erhitzen erforderlich ist. Trübe Lösungen werden vorher durch Zugabe von Alkohol geklärt.

Einige in einer Tabelle zusammengestellte Analysenwerte zeigen außerordentlich gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Die Unbrauchbarkeit von Methylorange wird an einem Präparat (Butyr-aldehyd) in überzeugender Weise dargelegt.

Malaprade¹⁾ berichtet über eine acidimetrische Bestimmung des Formaldehyds und des Sulfit. Formaldehyd und neutrales Sulfit reagieren sehr schnell nach der Formel



wenn eine der beiden Komponenten im Überschuß vorhanden ist. Die Additionsverbindung ist gegenüber Phenolphthalein und Thymolphthalein neutral. Jede der beiden Substanzen kann daher durch Titration des frei gewordenen Natriumhydroxyds bestimmt werden. Indikator ist Thymolphthalein, das beim p_H-Wert 9,5 nach 10,0 von farblos nach Blau umschlägt. Formaldehyd. Man neutralisiert die Lösung zuerst gegen Thymolphthalein, fügt einen Überschuß einer neutralen Sulfitlösung zu und titriert das gebildete Natriumhydroxyd auf farblos. Der Ausschluß von Luft ist nicht notwendig. Sulfit. Unter Ausschluß von Luft wird die mit Thymolphthalein versetzte Lösung neutralisiert, mit einem Überschuß von neutralisiertem Formaldehyd versetzt und in Luft auf farblos titriert. Nun gibt man Phenolphthalein zu und titriert auf farblos fertig.

Mit dieser Methode kann man direkt Sulfit neben Thiosulfat bestimmen, welch letzteres mit Formaldehyd nicht reagiert, Sulfit neben Hyposulfit (Na₂S₂O₄) und freies Sulfit in Rongalit.

Zweckmäßig titriert man das freie Alkali mit eingestellter Essigsäure, in der Natriumacetat gelöst ist, um mögliche Einflüsse der starken Säuren auf den Verlauf der Titration auszuschalten.

R. J. W. Le Fèvre und J. Pearson²⁾ beschäftigen sich in einer Notiz mit einem angeblich spezifischen Reagens für Aceton. Die von R. Raw³⁾ in Vorschlag gebrachte Reaktion beruht auf der Bildung von Indigotin mit o-Nitrobenzaldehyd. Nachprüfungen haben ergeben, daß diese Reaktion nicht spezifisch ist für Aceton, sondern daß auch Acetophenon und substituierte Acetophenone diese Reaktion geben.

Die Untersuchung ließ erkennen, daß die Reaktion anscheinend jenen Methylketonen eigen ist, welche eine reaktionsfähige Methyl-

¹⁾ Compt. rend. 198, 1037 (1934). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 51, 433 T (1932). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 51, 276 T (1932).

gruppe besitzen, also dem Typus $R \cdot COCH_3$ entsprechen. Diese Ketone bilden mit dem o-Nitrobenzaldehyd aldolähnliche Additionsverbindungen z. B. substituierte o-Nitrophenyllactyl-, Methyl- oder Phenyl- oder Carbäthoxy-ketone.

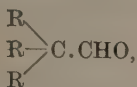
Diese intermediär gebildeten Ketone sind dann fähig, Indigotin zu bilden¹⁾

0,1 g des Ketons und 0,2 g o-Nitrobenzaldehyd werden 1 Minute lang mit 12 ccm acetonfreiem, mit 4 ccm Wasser vermischten Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Die Lösung gießt man in 12 ccm kalte 10%ige Sodalösung und erhitzt wieder zum Sieden. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

Keton	Indigotinbildung
Acetophenon	Langsam vor, schnell nach zweitem Kochen
m-Nitroacetophenon	Schnell, ohne zweites Kochen
Aceton	Nur nach zweitem Kochen
p-Tolyl-Methylketon	Langsam beim zweiten Kochen.

Keine Indigotinbildung wurde beobachtet bei Cyclohexanon, Diäthylketon, Acetylaceton, Phenylaceton, Methyl-Äthylketon, Benzylidenaceton, Acetaldehyd, Propiophenon.

L. Palfray, S. Sabetay und Denise Sontag²⁾ berichten über eine neue quantitative Aldehydbestimmung mit Hilfe der Cannizzarosen Reaktion. Bei der Cannizzarosen Reaktion wird bekanntlich ein Aldehyd teilweise zur Säure oxydiert und teilweise zu dem entsprechenden Alkohol reduziert. Diese erste Etappe führt zur Bildung eines Esters, der schließlich wieder in Alkohol und Säure gespalten werden kann. Wenn man auch, besonders auf Grund der Arbeiten von Claisen, Kohn und Tranton sowie Lachmann ein solches Zwischenprodukt ahnte, so konnte es nicht isoliert werden. Während die Reaktion ursprünglich nur auf aromatische Aldehyde angewendet wurde, fand man später bestimmte aliphatische Aldehyde von dem allgemeinen Typ



auf die sich die Cannizzarose Reaktion auch anwenden ließ.

Nach den bestehenden Vorschriften wurde die Reaktion in stark alkalischer Lösung ausgeführt (18 g KOH in 12 g Wasser nach Gattermann). S. Sabetay und J. Bléger³⁾ und S. Sabetay und J. Sivadjian⁴⁾ stellen seinerzeit die starke verseifende Wirkung des Kaliumbenzoats fest und es lag nahe, diese Verbindung auf den gegebenen Fall anzuwenden. Zur Ausführung der Reaktion genügt eine 0,5 n-Kaliumbenzoatlösung. Die Technik ist sehr einfach. Es wird so viel Aldehyd

¹⁾ P. J. W. Le Fèvre und S. Pearson, Journ. of Chem. Soc. (London) 1932, S. 2807. -- ²⁾ (Chim. et Ind. 29, Sonder-Nr. 6bis 1037 (1933). -- ³⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 47, 114 (1930); vergl. diese Ztschrft. 83, 215 (1931). -- ⁴⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 13, 530 (1931); vergl. diese Ztschrft. 93, 31 (1933).

genommen, als ungefähr 10–15 *ccm* 0,5 n-Kaliumbenzoatlösung entspricht. Am besten kocht man in einem Glas, das von Alkali nicht angegriffen wird. Zweckmäßig macht man einen Blindversuch mit demselben Glas, um etwaige Fehler zu eliminieren. Endlich fügt man Wasser hinzu und titriert den Überschuß an Kaliumbenzoat mit 0,5 n-Schwefelsäure zurück. Die Kochdauer beträgt etwa 2½ Stunden. Die Verfasser sind damit beschäftigt, die Bedingungen festzustellen, unter welchen die Kochdauer abgekürzt werden kann.

<i>ccm</i> 0,5 n-Schwefelsäure	Verbraucht	Berechnet
Benzaldehyd	9,60	9,76
Anisaldehyd	9,4	9,31
Salicylaldehyd	9,35	9,24
Önanthaldehyd	9,54	9,71

Die Methode, welche nach den nebenstehend angegebenen Daten sehr gut mit der Theorie übereinstimmende Werte liefert, kann nicht nur auf einzelne Aldehyde, sondern auch auf Gemische angewendet werden. Schließlich prüften die Verfasser noch ihre Methode hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf andere

kompliziertere aromatische Aldehyde.

O. Frhr. von Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

H. Brückner. K. Fresenius.

Technische Lösungsmittel. Für die Analyse technischer Lösungsmittel haben H. H. Weber und F. Hauck¹⁾ quantitative Bestimmungsmethoden von Chlorkohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen in Benzin angegeben. Für die Bestimmung der chlorierten Kohlenwasserstoffe dient zweckmäßig deren Eigenschaft, ihren Chlorgehalt bei Verseifung mit Alkali wieder abzugeben. Die Umsetzung ist jedoch bei den meisten Chlorkohlenwasserstoffen nicht ohne weiteres quantitativ. Im einzelnen wurde auf Grund eingehender Vorversuche folgende Methode als geeignet erkannt:

Verfahren I: Man versetzt 5 *ccm* des zu untersuchenden Lösungsmittels mit dem doppelten Volumen Propylalkohol und erhitzt nach Zugabe von Mangandioxyd oder Bleioxyd (bzw. Bleisuperoxyd) und Alkali in der zur Chlorbindung stöchiometrisch ausreichenden Menge am Rückflußkühler. Die Enthalgogenisierung wird in einem Jenaer Rundkolben von 250 *ccm* Fassungsvermögen vorgenommen, der mit einem eingeschliffenen langen Rückflußkugelhühler verbunden ist.

Verfahren II: Das Gemisch von 5 *ccm* der zu untersuchenden Probe wird mit dem doppelten Volumen einer 2%igen Lösung von α -Naphthol in Cyclohexanol und der zur Chlorbindung stöchiometrisch ausreichenden Menge Ätzkali am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.

¹⁾ Chem. Ztg. 57, 915 (1933); vergl. ferner diese Ztschrft. 93, 43 (1933); 95, 292 (1933); 97, 314 (1934).

Die notwendige Zeitdauer bei Lösungsmittelgemischen bis zu einem Gehalt von 50% an Chlorkohlenwasserstoffen beträgt für das Verfahren I bei Trichloräthylen 1, Chloroform $\frac{1}{2}$, Acetylendichlorid $\frac{1}{2}$ Stde., bei Methylen- und Äthylenchlorid 2–3 Stunden. Bei dem Verfahren II genügt eine Kochdauer von $\frac{1}{2}$ Stde. Bei höheren Konzentrationen an Chlorkohlenwasserstoffen ist eine Verlängerung der Erhitzungsdauer auf das Doppelte notwendig. In diesem Fall empfiehlt es sich ferner, die Lösungsmittelgemische durch Zugabe einer bestimmten Menge reinen Benzins von bekanntem Brechungsindex zu verdünnen.

Das nach einem der beiden Verfahren verseifte Lösungsmittelgemisch wird von dem festen, im Kolben zurückbleibenden Rückstand durch ein Faltenfilter abfiltriert, mit Wasser versetzt und ausgeschüttelt. In einem graduierten Schüttelcylinder schüttelt man, wenn man vorher nach I behandelt hat, zunächst mit dem 2,5fachen Volumen 25%iger Salzsäure und hierauf bei beiden Verfahren mit dem 2,5fachen Volumen 85%iger Schwefelsäure aus. Nach Absitzenlassen erhält man nunmehr als obere Schicht reine Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe. Diese wiederum können durch Ausschütteln mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt getrennt werden.

Als Schüttelcylinder dienen zweckmäßig Glascylinder von $\frac{1}{2}$ –1,5 cm Durchmesser und 35 ccm Inhalt, die oben mit einem eingeschliffenen Glasstopfen und am unteren Ende mit einem Hahn versehen sind.

Die Zugabe des Oleums muß sehr langsam und unter gleichzeitigem Drehen des Cylinders unter der Wasserleitung erfolgen; nach dem Aufhören der ersten heftigen Reaktion wird weiteres Oleum zugegeben, bis das 2,5fache Volumen erreicht ist. Nunmehr läßt man bis zum klaren Absitzen stehen, läßt die Säure ab, gibt erneut das 2,5fache Volumen Oleum zu, schüttelt und wiederholt diese Behandlung ein drittes Mal, worauf keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden soll. Im allgemeinen bleiben dabei nur sehr geringe Mengen, zumeist weniger als 1 ccm, zurück, worauf der Brechungsindex n_b des Benzins ermittelt wird.

Nachdem nunmehr die Brechungsindices des Ausgangsgemisches n_m und des Reinbenzins n_b bestimmt sind, unterwirft man einen weiteren Teil der Probe der Nitrierung nach J. Marcusson¹⁾. In Gegenwart von chlorierten Kohlenwasserstoffen muß diese Arbeitsvorschrift jedoch wie folgt abgeändert durchgeführt werden: Man liest in dem graduierten Teil des Marcussonschen Apparates den vorhandenen Anteil an nicht nitrierten Kohlenwasserstoffen ab. Man entnimmt einen aliquoten Teil und schüttelt ihn in einem Meßröhrchen, das die Ablesung bis herab zu 0,05 ccm erlaubt, mit der doppelten Menge konz. Schwefelsäure 5 Minuten lang. Die aromatischen Nitrokörper lösen sich hierbei in der Schwefelsäure, so daß man nunmehr das Volumen der nichtaromatischen Bestandteile des ursprünglichen Gemisches volumetrisch ablesen kann und den Prozentgehalt an aromatischen Verbindungen unmittelbar erhält.

Für die Berechnung der Analyse wird folgendes Schema angegeben: Wenn a den Prozentgehalt an aromatischen Verbindungen, b den an

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 54, 526 (1915).

Benzinkohlenwasserstoffen und c den Gehalt an Chlorkohlenwasserstoffen mit den entsprechenden Brechungsindices n_a , n_b und n_c bedeutet, ermittelt man nach Marcusson zunächst a und $s = b + c$. Der Brechungsindex n_s des Gemisches Benzin + Chlorkohlenwasserstoffe errechnet sich (wobei n_m der Brechungsindex der ursprünglichen Mischung ist) nach der Formel:
$$n_s = \frac{100 \cdot n_m - a \cdot n_a}{100 - a}$$

Für die Ermittlung von n_a genügt die qualitative Prüfung auf die vorliegenden Benzolkohlenwasserstoffe, wobei gegebenenfalls ein entsprechender Mittelwert eingesetzt wird. Das Gleiche gilt für n_c , da derartige Mischungen selten mehr als einen Chlorkohlenwasserstoff enthalten. n_b wird, wie bereits mitgeteilt, experimentell ermittelt. Man erhält b und c durch folgende Gleichungen:

$$c = \frac{(n_s - n_b) \cdot (b + c)}{(n_c - n_b) \cdot 100} \quad \text{und} \quad b = 100 - (a + c).$$

Entsprechende Formeln für die Fälle, bei denen dem Ausgangsgemisch eine bestimmte Menge Benzin zur Verdünnung zugegeben wird, sind in der Originalarbeit angegeben.

F. Hauck¹⁾ hat ferner ein Verfahren zur quantitativen Untersuchung von Lösungsmittelgemischen mitgeteilt, die Terpentinsöl oder Terpentinsölersatzstoffe, Benzin und aromatische Verbindungen enthalten. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip, unter Verzicht auf volumetrische Ablesungen die Refraktionswerte der einzelnen Stufen vor und nach der Nitrierung für die Berechnung zugrunde zu legen. Zunächst bestimmt man den Refraktionswert des Lösungsmittelgemisches vor der Nitrierung (n_m). Nach der Nitrierung nach J. Marcusson²⁾ und Auffüllung mit konz. Salpetersäure entnimmt man einen Teil des überstehenden Öles, das entweder nur noch Benzin oder ein Gemisch von Benzin und ungelöstem „Terpentinsöl“ enthält. Man reinigt dieses von dem letzteren durch stufenweises Ausschütteln mit zunächst 85%iger, dann 92%iger Schwefelsäure und schließlich mit 20%igem Oleum. Nunmehr liegt das Reinbenzin vor, dessen Brechungsindex (n_b) bestimmt wird. Im Verlauf der weiteren Untersuchung wird dann noch der Gehalt an aromatischen Verbindungen (a) nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt.

Wenn man mit b und t den Gehalt an Benzin und Terpentinsöl bezeichnet, so erhält man das Ergebnis nach den Gleichungen:

$$s = b + t = 100 - a \quad t = \frac{n_s - n_b}{n_t - n_b} \cdot s$$

$$b = 100 - (a + t).$$

Darin bedeutet n_s den Refraktionswert des Gemisches von Benzin und Terpentinsöl, der wiederum nach der Gleichung:

$$n_s = \frac{100 \cdot n_m - a \cdot n_a}{100 - a}$$

berechnet werden kann.

¹⁾ Chem. Ztg. 58, 75 (1934). — ²⁾ a. a. O.

Berechnungsbeispiele sowie die Ergebnisse von Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Terpentinölsorten zu einzelnen bekannten Reagenzien sind ferner in der Originalarbeit tabellarisch zusammengestellt.

H. Brückner.

Teeruntersuchung. Kritische Untersuchungen über die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung der Viscosität von Teer haben G. Barr und A. L. Thorogood¹⁾ veröffentlicht. Insbesondere wurde die Eignung des Hutchinsonsgerätes nachgeprüft; die damit erhaltenen Meßwerte wurden mit denen des B.R.T.A.-Gerätes²⁾ und des Kugelfallviscosimeters verglichen. Es zeigte sich, daß bei nicht gerührten Proben die scheinbare Viscosität von der Art der thermischen Vorbehandlung des Teers abhängig ist. Derartige Unterschiede sind vor allem bei aschereichen hochviscosen Teeren zu erwarten.

Zwischen der absoluten Zähigkeit η , der Hutchinsonzeit T_H und der B.R.T.A.-Zeit T_R bestehen bei gleichen Temperaturen mit großer Annäherung folgende Beziehungen:

$$\eta = k_H \cdot T_H(M - V \cdot \varrho) = k_R \cdot T_R \cdot \varrho.$$

Darin bedeuten ϱ die Dichte des Teeres und M und V Gewichtsmenge und Volumen des Hutchinsonsgerätes sowie k_H und k_R die Konstanten ($k_H = 1,67$, $k_R = 4,44$).

Da die Viscosität bei 25° 1,9—3,0mal so hoch ist als bei 30°, ist es nicht möglich, die bei 25° gemessenen Hutchinsonzeiten in B.R.T.A.-Zeiten bei 30° umzurechnen.

Für die Bestimmung der Phenole in leichten Teerölfractionen hat W. L. Moldawski³⁾ folgende Halbmikromethode empfohlen: Das Untersuchungsgerät besteht aus einer Glaskugel von 1,5 cm Durchmesser, an die ein Rohr von 0,5 mm lichtem Durchmesser angeschmolzen ist, das ferner mit einer Graduierung auf 0,01 ccm versehen ist. In dieses Gerät gibt man 1,5—2,0 ccm 5%ige Natronlauge, schleudert 1 Minute lang und liest das Volumen ab (a), darauf fügt man die zu untersuchende Teerölfraction hinzu und liest wiederum das Volumen ab (b); nach erneutem Schleudern und Schütteln wird nochmals zentrifugiert und der Stand der Lauge abgelesen (c). Der Prozentgehalt an Phenolen im Teeröl ergibt sich aus der Gleichung:

$$\% \text{ Phenole} = \frac{(c - a) \cdot 100}{b - a}.$$

Die Nachprüfung der Eignung des Gerätes erfolgte unter Verwendung von neutralem Leichtöl, dem man 1—20% m-Kresol zugesetzt hatte.

H. Brückner.

Derriswurzel. Rotenon. Über die Analyse der Derriswurzel und die Bedeutung des Rotenongehaltes bringt D. R. Koolhaas⁴⁾ eine Studie. Zunächst erwähnt er verschiedene Methoden, kriti-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 51, 381 T (1932). — ²⁾ British Road Tar Association. — ³⁾ Journ. chem. Ind. (russ.) 9, Nr. 12, 33 (1932); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 981 (1934). — ⁴⁾ Bull. du Jardin Botanique de Buitenzorg [3] 12, 563 (1932); vergl. hierzu diese Ztschrft. 96, 300 (1934).

siert sie und führt aus, daß es unzulässig sei, Resultate verschiedener Methoden zu vergleichen. Er erläutert die Methode von R. C. Roark¹⁾ genauer, beschreibt ihre Nachteile; ebenso erörtert und verwirft er die Vorschläge von Betrem sowie von N. S. K. Kaisha²⁾ und den eigenen Vorschlag der Acetonextraktion; schließlich wird die Roark-Methode verbessert und folgende Vorschrift empfohlen: 200–300 g Wurzeln werden zerhackt und in einem Desintegrator so lange gepulvert, durch ein Sieb Nr. 80 (29 Maschen auf 1 cm) gesiebt und die Siebrückstände weiter gepulvert, bis 75% des Musters die geforderte Feinheit haben. 20 bis 40 g werden zur Feuchtigkeitsbestimmung nach der Xylolmethode verwendet. Das Derrispulver für die chemische Untersuchung soll nicht über 10% Feuchtigkeit haben. Zur Rotenonbestimmung, welche möglichst doppelt auszuführen ist, werden je 50 g Pulver im Soxhletapparat 2 × 24 Stunden mit reinem, über Natrium rektifizierten Äther extrahiert; die Ätherlösung wird samt dem im Extraktionsgefäß ausgeschiedenen Rotenon quantitativ mittels Nachwaschens mit Äther in ein 100 ccm fassendes Zentrifugierrohr übergeführt. Durch Aufsetzen eines geeigneten Kühlers und Erhitzen im Wasserbad wird der Inhalt des Rohres auf 25 ccm, bei sehr zähem Extrakt auf 35 ccm gebracht. Das Rohr bleibt verschlossen zwei Tage bei Zimmertemperatur und zwei weitere Tage bei 0° C stehen; darauf wird in kalten Metallhülsen 2–3 Minuten lang mit 3500 Touren geschleudert und die Lösung in einen gewogenen Rundkolben von 500 ccm übergeführt; die zurückbleibenden Krystalle werden aufgerührt, in dem Rohr mit 10 ccm reinem Äther zerrieben und wieder einen Tag lang im Eisschrank stehen gelassen und wieder zentrifugiert; die zweite Ätherlösung wird zur ersten gegeben. Das Rohr mit den Krystallen wird 5–10 Minuten bei 80° C im Vakuum erhitzt und im Exsiccator getrocknet. Die Ätherlösung wird in der geschlossenen Flasche über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, wobei, besonders bei hohem Ätherextrakt- und niederem Rotenongehalt, durch Verdünnen mit dem Waschäther sich noch etwas Rotenon abscheidet, welches zur ersten Menge zugegeben wird. Vom Extrakt destilliert man den Äther ab, erhitzt den Kolben etwa ½ Stunde im Vakuum auf 80° C, läßt abkühlen und dann Luft eintreten. Der Kolbeninhalt, porös schaumig den Kolben erfüllend, erreicht bald beim Trocknen im Exsiccator konstantes Gewicht. Die Summe von Roh-Rotenon und Extraktrückstand = Gesamtätherextrakt. Das im Mörser gut zerriebene Rohrotenon wird auf seinen Anfangsschmelzpunkt geprüft. Ist dieser höher als 163° C, so ist anzunehmen, daß kein Rotenon vorhanden ist. Ist er niedriger als 120° so wird das Rotenon quantitativ in das Zentrifugierrohr zurückgeführt und wie oben bei 0° C mit Äther weiter behandelt, bis der Schmelzpunkt 120° C oder mehr zeigt. Für die rotenongesättigte Ätherlösung ist eine Korrektur zuzuzählen, die für je 10 ccm Ätherlösung 0,042 g beträgt. C. D. V. Georgi und Cunn Lay Telk³⁾ haben ebenfalls an der Verbesserung der Roark-

¹⁾ Mal. Agr. Journ. 18, 456 (1930) u. U. S. Dep. Agric. Miscell. Publ. Nr. 120 (1932). — ²⁾ E. P. 247140; durch Chem. Zentrbl. 98, I, 513 (1927). — ³⁾ Mal. Agr. Journ. (1932).

methode gearbeitet, doch wird ihr Verfahren von der beschriebenen Arbeitsweise an Genauigkeit übertroffen. Es folgt eine Erörterung der Wichtigkeit des Rotenongehaltes der Derriswurzeln. Man hat vorgeschlagen, den Preis der Wurzeln nach dem Ätherextrakt festzusetzen. Da nun nach W. M. Davidson¹⁾ die vier Hauptbestandteile (Rotenon $C_{23}H_{22}O_6$, Deguelin $C_{23}H_{22}O_6$, Thephrosin $C_{23}H_{22}O_6$ und Toxicarol $C_{23}H_{22}O_7$) sich in der Giftigkeit gegen *Aphis rumicida* verhalten wie 400:40:10:1, so hat eine Schätzung nach dem Extrakt ohne Rotenonbestimmung keinen Wert, da das Rotenon das Hauptgift ist, wie schon Roark²⁾ feststellte, als er Insekten als Testobjekte vorschlug. Ebenso wenig Wert hat eine Beurteilung nach dem Methoxylgehalt, da dieser bei den vier in Betracht kommenden Giften zu nahe beieinander liegt. Es folgen weitere Untersuchungen, die dem Rotenongehalt der verschiedenen Arten und im Alter verschiedenen Derriswurzeln einer Art, sowie der Zeit der Ernte und schließlich dem Versuch galten, durch mikroskopische Prüfung der Wurzelquerschnitte Aufklärung über die Lage des Rotenons zu erhalten. Hierbei wurde ermittelt, daß wahrscheinlich der Milchsaft im Parenchymgewebe der Träger des Rotenons ist und daß im Holz im allgemeinen mehr Rotenon enthalten ist als in der Rinde, daß dünne Wurzeln mehr Rotenon enthalten als dickere; doch sind die bezüglichen Einflußfaktoren noch zu studieren. Die höchsten Rotenongehalte in Derriswurzeln wurden mit 12,0, 10,6 und 10,6% gefunden.

Die Wertbestimmung von Derriswurzeln besprechen P. W. Danckwortt, H. Budde und G. Baumgarten³⁾. Nach Schilderung und Kritik zahlreicher bisheriger Methoden, die aber alle nicht zu befriedigenden Resultaten geführt haben, finden sie einen Weg zum Ziel durch Benutzung der starken optischen Aktivität des Rotenons ($[\alpha]_D^{20}$ in Benzol = -233^0). Von den Begleitsubstanzen, die in erheblicher Menge in der Derriswurzel vorkommen, hat keine den Drehwert des Rotenons; Deguelin ist nach E. P. Clark⁴⁾ optisch inaktiv, nach S. Takei⁵⁾ linksdrehend, und hat ziemlich genau 10% der optischen Aktivität des Rotenons ($[\alpha]_D^{20}$ in Benzol = $-23,22$). Da nun nach W. A. Gersdorff⁶⁾ und S. Takei⁵⁾ Deguelin in großer Konzentration nur halb so giftig ist, in starker Verdünnung nur 7–10% der Giftigkeit des Rotenons besitzt, so kann mittels der Polarisationsmethode mit dem Rotenon auch das Deguelin, dieses jedoch in einem seinem Wirkungsgrad entsprechenden Verhältnis bestimmt werden; andere Substanzen scheinen nicht wesentlich zu stören. Man digeriert 3 g der fein gepulverten Wurzeln mit 30 ccm Benzol 24 Stunden bei Zimmertemperatur und polarisiert die abfiltrierte Benzollösung im 100 mm-Rohr. Man rechnet:

$$\% \text{ Rotenon} = \frac{\alpha \cdot 1000}{233} \quad (\alpha = \text{abgelesene Linksdrehung in Graden; spezifische}$$

Drehung für Rotenon in Benzol = -233^0).

¹⁾ Journ. Econ. Ent. 23, 877 (1930). — ²⁾ Journ. Econ. Ent. 21, 328 (1931). — ³⁾ Arch. der Pharm. 272, 561 (1934). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 53, 313 (1931). — ⁵⁾ Vergl. weiter unten, S. 138. — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 52, 3440 (1930).

Dabei vernachlässigt man die geringe Volumvergrößerung des Benzols durch Aufnahme der benzollöslichen Stoffe aus der Droge, indem der Fehler durch Verdunsten geringer Benzolmengen während der Filtration kompensiert wird. Die Verfasser haben in Tabellen die Resultate dieser Methode mit denen anderer verglichen und sehr gute Übereinstimmung, meist die höchsten Prozentzahlen gegenüber den Krystallisationsmethoden gefunden, aber dabei festgestellt, daß bei hohen Rotenongehalten die anderen Methoden die besten Annäherungswerte geben, daß jedoch bei niederen Rotenongehalten die Krystallisationsmethoden versagen, während die Polarisationsmethode auch noch kleine Rotenonmengen annähernd genau bestimmen läßt; bei einem Rotenongehalt unter 4% gibt keine der Krystallisationsmethoden mehr genaue Resultate. Aus der Praxis wird gezeigt, wie die Droge in der tierarzneilichen Bekämpfung der Dasselfliegenlarven verwendet und wie dabei die oft mangelhafte Ausnützung der Droge kontrolliert werden kann; wie man stark gefärbte, rotenonhaltige Auszüge mit 2% Kohlezusatz entfärben und dadurch die Polarisierung ermöglichen kann; erst höhere Zusätze lassen die optische Aktivität merklich zurückgehen. Schließlich wird noch eine Farbreaktion auf Rotenon angegeben, um zu entscheiden, ob überhaupt Rotenon in einer Droge vorliegt oder ob die Droge etwa schon extrahiert worden ist: Rotenon löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv orangegelber Farbe; gibt man zu dieser gelben Lösung von etwa 1 mg in 6—8 Tropfen Schwefelsäure einige Kryställchen Natriumnitrit und rührt auf dem Uhrglas um, so tritt zuerst eine wieder verschwindende Dunkelbraunfärbung und nach $\frac{1}{2}$ —5 Minuten intensive Rotviolett färbung ein. Veratrin gibt eine ähnliche Färbung, doch gibt Rotenon unter der Analysenquarzlampe keine Fluoreszenz wie Veratrin. Zu viel Natriumnitrit bringt die Färbung zum Verschwinden, sie kehrt auf etwas Rotenonzusatz wieder; bei zu stark gefärbter Lösung oder bei Aufschäumen verdünne man mit konz. Schwefelsäure. Es kann so 0,1 mg Rotenon nachgewiesen werden. Bei Drogenauszügen treten die Farbenerscheinungen etwas später ein, auch die Begleitsubstanzen Deguelin und seine Abkömmlinge geben die Reaktion, die lediglich orientierenden Wert hat, aber gute Dienste tut. Tritt die Reaktion nicht ein, so ist dies ein Beweis dafür, daß Rotenon nicht anwesend ist.

Über Rotenon, den wirksamen Bestandteil der Derriswurzel, und über die quantitative Bestimmung des Rotenons und des Deguelins in Rotenonharz haben S. Takei, S. Miyajima und M. Ono¹⁾ Ausführliches veröffentlicht. Sie stellen fest, daß aus dem Rotenonharz, das physiologisch ebenso wirksam ist wie die isolierten krystallinen Bestandteile, außer Rotenon noch Deguelin, Dehydrorotenon, Dehydrodeguelin, Tephrosin, Iso-Tephrosin und Toxicarol isoliert wurden, von denen aber nur Rotenon und Deguelin besondere physiologische Wirksamkeit besitzen; die anderen Substanzen sind auch nicht ursprünglich in der Wurzel enthalten, sondern bilden sich erst sekundär bei der Alkalibehandlung. Das Deguelin ist ein Isomeres

¹⁾ Ber. Deutsch Chem. Ges. **66**, 1826 (1933).

des Rotenons, welches statt des Tubasäurerestes den β -Tubasäurerest enthält, was durch das optische Verhalten festgestellt wird, da ihm das asymmetrische C-Atom des Tubasäurerestes fehlt. Gegen den Schlammbeißer (*Cobitis fossilis*) wirkt es in Verdünnung von 0,02–0,002% ungefähr halb so giftig, in Verdünnung von 0,001–0,0001% 10–15mal schwächer giftig als Rotenon. Und ebenso verhält sich die Giftigkeit des Rotenonharzes. Auch da nimmt die Giftigkeit mit der Verdünnung rasch ab. Die quantitative Bestimmung von Rotenon und Deguelin im Rotenonharz gelingt durch Oxydation, wobei Rotenon über Rotenolon I und II quantitativ zu Dehydrorotenon, Deguelin über Deguelinol I und II in das Dehydrodeguelin umgewandelt wird. Beide sind äusserst leicht krystallisierbar und in verschiedenen Mitteln sehr schwer löslich. Zur Trennung benutzt man das Iso-Dihydroverfahren¹⁾, wobei nur das Dehydrorotenon diese Iso-Dihydroreaktion erfährt und sich quantitativ in das alkalilösliche Iso-Dihydro-dehydro-rotenon umwandelt, während Dehydrodeguelin unverändert bleibt: Man löst 300 g Rotenonharz in 1500 ccm Äther, schüttelt mit 500 ccm 2%iger Natronlauge 2mal aus und wäscht dann mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser aus, worauf man über Glaubersalz aufbewahrt. Aus dem ätherischen Auszug schieden sich nach 1 Tag 50 g Rohdeguelin in fast farblosen Nadeln aus, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol vom beigemengten Rotenon befreit wurde: Schmelzpunkt 166° C; Ausbeute 15 g. Man kann das Rohdeguelin in alkoholischer Kalilauge mit Palladium-Bariumsulfat katalytisch hydrieren (Iso-Dihydroreaktion), aus dem Produkt den alkalilöslichen Teil abtrennen und so leichter und mit guter Ausbeute ein optisch inaktives Reindeguelin vom Schmelzpunkt 166° C erhalten. Zur quantitativen Bestimmung des Rotenons und Deguelins im Rotenonharz nach dem Oxydationsverfahren löst man 5 g Rotenonharz in 150 ccm Alkohol, setzt 3 g 5%ige alkoholische Natronlauge zu und läßt $\frac{1}{2}$ Stunde einen Sauerstoffstrom oder $\frac{1}{2}$ –2 Stunden einen Luftstrom hindurchgehen, säuert das Reaktionsprodukt mit 15 g 50%iger alkoholischer Schwefelsäure an, destilliert auf dem Wasserbad etwa 130 g Alkohol ab, wobei bisweilen nach $\frac{1}{2}$ Stunde sich gelbe, feine Krystalle abscheiden, kocht den Rückstand noch 1 Stunde auf dem Wasserbad, setzt 500 ccm Wasser zu und schüttelt im Scheidetrichter stark mit 200 ccm Äther. Die beiden Dehydroderivate von Rotenon und Deguelin lösen sich weder in Wasser, noch in Äther, sondern schweben in der Ätherschicht als feine gelbe Nadeln, welche man abnützt und mit 10 g Methanol nachwäscht. Die glänzenden hellgelben Nadeln trocknet man bei 100° C und wägt. Schmelzpunkt des Gemisches 200–215° C. Schüttelt man in einer Wasserstoffatmosphäre 2 Stunden lang 0,5 g eines Gemisches von bekannten Mengen Dehydrorotenon und Dehydrodeguelin zusammen mit 0,5 g Palladiumbariumsulfat in 100 ccm Alkohol und versetzt mit 3 ccm 3%iger alkoholischer Natronlauge, so wird eine gewisse Menge Wasserstoff aufgenommen. Dehydrorotenon erfährt die Isodihydro-Umwandlung und geht in Lösung,

¹⁾ Biochem. Ztschrft. 157, 1 (1925) und G. Klein, Handbuch der Pflanzenanalyse, IV, 3. Teil, S. 831 (1933).

während Dehydrodeguelin unverändert und unlöslich bleibt. Nutscht man ab, so bleibt das Dehydrodeguelin mit dem Katalysator auf dem Filter, wird durch Extraktion mit Aceton leicht vom letzteren getrennt und als gelbe Nadeln gewogen. Das alkalische Filtrat säuert man nach Abdampfen der Hauptmenge des Alkohols mit Schwefelsäure an und äthert aus, wobei sich das Iso-Dihydro-dehydrorotenon leicht in Äther löst und durch Abdestillieren des Äthers erhalten wird. Zur Analyse der Derriswurzeln werden 50 g abgewogen und im Soxhletapparat 8 bis 10 Stunden mit Äther extrahiert. Rotenonreiche Wurzeln scheiden schon im Ätherbehälter Rotenon aus. Man dampft den Ätherauszug auf 100 ccm ein und bewahrt 2 Tage im Eisschrank, wobei alles Rotenon auskrystallisiert, filtriert ab, wäscht mit Äther nach und wägt. Aus dem Filtrat wird nach Abdampfen des Äthers der Rückstand, das Rotenonharz, gewonnen, im Vakuumexsiccator völlig ätherfrei getrocknet und gewogen. Die Summe von Harz und Krystallen = Ätherextrakt in Prozenten. In dem Harz werden dann nach den beschriebenen Methoden Rotenon und Deguelin bestimmt. Als Molekulargewichte werden angegeben: Rotenon 394, Deguelin 394, Dehydroderivate 392, Iso-Dihydro-dehydrorotenon 394 — man kann sie als gleich einsetzen, da die Berechnungsfehler nicht größer sind als die experimentelle Unsicherheit.

S. Takei, S. Miyajima und M. Ono¹⁾, die auch in einer früheren Abhandlung²⁾ Angaben über die Konstitutionsbestimmung des Rotenons gemacht haben, machen eine Mitteilung über wichtige Reaktionen und Umwandlungsprodukte des Rotenons, welche Klarheit über die Giftigkeit bzw. Giftigkeitsabnahme des Rotenons bringen und die quantitative Analyse der physiologisch wirksamen Bestandteile der Derriswurzel ermöglichen: auch ein schon früher gefundenes Spaltungsprodukt, die Tubasäure $C_{12}H_{12}O_4$, wird beschrieben und Ausführliches über Konstitutionsermittlung des Rotenons und seiner Derivate gebracht. 1. Oxydation des Rotenons in schwach alkalischer Lösung: Bei oxydativer Alkalisplaltung liefert Rotenon Tubasäure, 2. bei reduktiver Alkalisplaltung Derritol und Rotenol. In sehr schwach alkalischer, alkoholischer Lösung ($p_H = 9-11$) wird bei Zimmertemperatur durch Luftsauerstoff in 10 bis 40 Minuten Rotenon zu zwei Oxydationsprodukten $C_{23}H_{22}O_7$ = Rotenolon I (Schmelzpunkt $138^{\circ}C$) Rotenolon II (Schmelzpunkt $210^{\circ}C$), zwei Isomeren, oxydiert. Bei Behandlung mit schwefelsäurehaltigem Alkohol gehen sie unter Abgabe von 1 Mol. H_2O in Dehydrorotenon $C_{23}H_{20}O_6$ über und geben beim Kochen mit Wasser keine Tubasäure. Rotenolon II liefert leicht ein Oxim mit Schmelzpunkt $175^{\circ}C$, Rotenolon I nicht. Isoliert man die beiden Rotenolone, von denen I meist in grösserer Menge vorliegt, aber schwerer krystallisierbar ist wie das in geringer Menge vorhandene, aber gut krystallisierende Rotenolon II, nicht, sondern kocht das alkalische Reaktionsprodukt gleich auf dem Wasserbad mit Schwefelsäure, so wandeln sich Rotenolon I und II zu Dehydrorotenon um, welches fast vollständig aus dem Alkohol auskrystallisiert. So kann man die Rotenon-

¹⁾ Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **24**, 1 (1934). — ²⁾ Scie. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **19**, 1 (1932).

mengen, die bei verschiedenen Alkalikonzentrationen zu Rotenolon I und II oxydiert wurden, quantitativ bestimmen. Es werden Derivate und ihre Bildung beschrieben, wie das durch katalytische Hydrierung zu gewinnende Iso-Dihydorotenon $C_{23}H_{24}O_6$ (Schmelzpunkt $206^{\circ}C$), welches durch weitere Hydrierung in Tetrahydorotenon $C_{23}H_{26}O_6$ (Schmelzpunkt $210^{\circ}C$) übergeht, was das Dehydrototenon nicht tut; bei höherer Alkalikonzentration bildet sich eine optisch inaktive Form des Iso-Dihydorotens vom Schmelzpunkt $206^{\circ}C$, also ein d-l-Iso-Dihydorotenon. Aus dem Verhalten dieser Derivate in schwach alkalischer Lösung schließen die Verfasser auf das schnelle Abnehmen der physiologischen Wirkung der so behandelten Derrisextrakte. Es folgen weitere ausführliche Untersuchungen über Konstitution und Derivate der Begleiter des Rotenons im Rotenonharz, des Deguelins, der β -Tubasäure, der Derrissäure und Giftigkeitsprüfungen an Tierversuchen. Auch Deguelin läßt sich auf ähnliche Weise über Dehydrodeguelin quantitativ bestimmen. Die Verfasser haben so in einer ganzen Reihe Derriswurzproben den Rotenon- und Deguelingehalt nebeneinander ermittelt. Sie kommen weiter über die Tetrahydrotubasäure zu Dihydroosthol, einem Bestandteil der Meisterwurz und Derivat des Cumarins und Abbauprodukt des Rotenons, welches unter anderem von E. Späth und O. Pesta¹⁾ bearbeitet wurde, und bringen ausführliche Darstellungsvorschriften für alle diese Rotenonderivate, die im Original nachzusehen sind.

K. Fresenius.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Ätherische Öle. Hinweise zur Untersuchung ätherischer Öle gibt L. W. Winkler²⁾ in einer ausführlichen Arbeit, in welcher auch für die wichtigsten Öle die von ihm festgestellten Grenzzahlen bei jeder Bestimmung angegeben werden, deren Wiedergabe hier aber nicht möglich ist.

Für die Bestimmung der Dichte verwendet Winkler ein Pyknometer, welches, in der Luft gewogen, 9,982 g Wasser von 20° faßt³⁾. Man braucht dabei das Kölbchen, dessen Leergewicht ein für allemal festgestellt wird, nur mit dem Öl zu wägen und das gefundene Gewicht des Öles durch 10 zu teilen, um die Dichte bei $20^{\circ}, 4^{\circ}$ zu finden.

Um den Krystallisations- und Lösungspunkt zu bestimmen, zu welcher Bestimmung praktisch nur Anis-, Sternanis- und Fenchelöl in Betracht kommen, gibt man etwa 5 cm des Öles in ein starkwandiges Reagensglas und führt das Thermometer so weit ein, daß dessen Quecksilbergefaß vom Öl völlig bedeckt ist. Dann taucht man das Glas in ein Kältebad, wobei man ständig mit dem Thermometer rührt, bis das Auskrystallisieren eben beginnt, entfernt jetzt das Kältebad und

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 66, 754 (1933). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 72, 705 (1931); 73, 52 (1932). — ³⁾ Zu beziehen von der Glasbläserei „Pascal“, Budapest IV, Museumring 21.

rührt so lange weiter, bis sich ein halbflüssiger Brei gebildet hat. Die dann abgelesene Temperatur ist der Krystallisationspunkt (Kp); nun wird das Rühren fortgesetzt, bis sich die Krystalle wieder gelöst haben. Die jetzt abgelesene Temperatur ist der Lösungspunkt (Lp).

Der Siedepunkt der ätherischen Öle kann natürlich nur bei solchen Ölen bestimmt werden, die bei der Erhitzung keine Zersetzung erleiden. Die von Winkler gegebenen Zahlen beziehen sich nur auf Bestimmungen mit eingetauchtem Thermometer, da diese Siedepunkte höher liegen, als wenn das Thermometer sich im Dampfraum befindet. Auch hierzu benutzt Winkler besondere Siederohre von 12 mm Weite und 25 cm Länge. Er umgibt dabei das Quecksilbergefäß mit einer Silberrohre. Zur Bestimmung gibt man 0,25 g Bimssteinpulver und 3–4 ccm des zu untersuchenden Öles in das Rohr, setzt das Thermometer ein und erwärmt mit kleiner (etwa 1 cm hoher) freier Flamme bis das Öl sehr heftig siedet und seine sich niederschlagenden Dämpfe bis zum offenen Ende des Rohres vorgedrungen sind.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in Weingeist benutzt man Alkohol von 90 und 70 Vol.-%, den man aus einer Bürette zu dem im Reagensglas befindlichen 1 ccm Öl zutropfen läßt, bis die mit der Hand erwärmte Lösung klar erscheint. Hierauf stellt man das Röhrchen in ein Wasserbad von 15, 20, bzw. 25°, wobei wieder Trübung eintritt, und setzt jetzt bis zur völlig klaren Lösung weiter Alkohol zu.

Zur Bestimmung der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl gibt man 2,81 g des Öles (auf 1 cg genau gewogen) in einen Meßkolben von 100 ccm, löst es in 5 ccm Normalpropylalkohol, gibt 1–2 cg festes Phenolphthalein zu und titriert mit 0,5 n alkoholischer Lauge (hergestellt durch Lösen von Kaliumhydroxyd in Normalpropylalkohol) tropfenweise bis zur rosaroten Färbung. Durch Verkleinerung der verbrauchten Tropfenzahl um 1 und Multiplikation mit 0,15 erhält man die Säurezahl. Dann gibt man genau so viel Lauge zu, daß diese, einschließlich der schon verbrauchten Menge, 20 ccm beträgt, läßt 24 Stunden stehen, gibt danach 25 ccm gesättigte Natriumnitratlösung und 10 cg (nicht weniger!) Phenolphthalein zu und titriert mit 0,5 n-Salzsäure zurück. Durch Subtraktion der verbrauchten Säuremenge von den 20 ccm Lauge und Multiplikation des erhaltenen Restes mit 10 erhält man die Verseifungszahl und nach Abzug der Säurezahl von dieser die Esterzahl.

Gleichzeitig bestimmt man den Titer der alkoholischen 0,5 n-Lauge, indem man zu 20 ccm Lauge 1 cg Phenolphthalein und 25 ccm Natriumnitratlösung zusetzt und mit 0,5 n-Salzsäure titriert. Ist die Lauge nur annähernd 0,5 n, so ist eine Umrechnung der für die Säurezahl verbrauchten, meistens nur wenige Tropfen betragenden Menge überflüssig.

Zur Frage der Untersuchung der ätherischen Öle mit der analytischen Quarzlampe veröffentlichen E. Ekman und A. Samy-schlayewa¹⁾ eine Arbeit, in der sie die Resultate ihrer Untersuchungen von 77 verschiedenen Ölen mitteilen. In einer früheren Arbeit²⁾ haben

¹⁾ Riechstoffind. 6, 140 (1931). — ²⁾ Riechstoffind. 5, 164 (1930).

sie die Anwendung der Quarzlampe bei der Untersuchung verschiedener in den ätherischen Ölen vorkommender Verbindungen besprochen und stellen jetzt fest, daß die ultravioletten Strahlen uns die Möglichkeit geben, die Qualität des Öles, Zusatz künstlicher Kompositionen, sowie auch bisweilen die Herstellung (Destillation oder Pressung), die Frische, und die Unterscheidung verschiedener Arten, wie z. B. Pfefferminzöl von Krauseminzöl zu erkennen. Auf die in der Arbeit genau angegebenen Fluoreszenzfarben der verschiedenen Öle kann hier nur hingewiesen werden.

Zur Unterscheidung ätherischer Öle von synthetischen Produkten, besonders in solchen Fällen, wo es sich um sehr geringe Mengen derselben handelt, schreibt W. Zimmermann¹⁾ die Vanillin-Salzsäure vor. Das Reagens stellt er sich durch Lösen von 0,04 g Vanillin in 0,5 g Spiritus und 0,5 g Wasser her und mischt es bei Bedarf mit Salzsäure, indem er zu 2 Tropfen des zu untersuchenden Öles 5 Tropfen Vanillinlösung und 15 Tropfen Salzsäure gibt, bezw. mit Salzsäure auf 1 ccm auffüllt. Die Probe bleibt 5 Minuten stehen und kommt dann in warmes Wasser von 50° C., in welchem sie langsam erhitzt wird, bis eine beständige Tönung eintritt, was meistens bei 90° der Fall ist. Über die bei den verschiedenen Ölen in der Kälte und Wärme auftretenden Farbtönungen sind in der Arbeit genaue Angaben gegeben, auf die hingewiesen wird. In Zweifelsfällen müssen aber wohl Vergleichsreaktionen mit reinen Ölen ausgeführt werden, worauf auch Zimmermann hinweist. In jedem Fall kann die Probe wohl ganz gute Dienste leisten.

In einem Beitrag zur Untersuchung ätherischer Öle macht K. Bodendorf²⁾ seine Erfahrungen mit der Bestimmung der Sauerstoffzahl nach N. Prileschajew³⁾ bekannt. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation von Äthylenbindungen zu Äthylenoxyden und von Aldehyden zu Säuren mit einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform. Nach den Versuchen, die Bodendorf mit Anethol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Geranylacetat, Citral und Citranellol anstellte, erhielt er bei einigen derselben schon nach 3 Stunden Reaktionsdauer fast theoretische Werte, während mitunter die Reaktion träger verläuft. Bei den ätherischen Ölen Öl. Calami, Carvi, Caryophylli, Citri, Foeniculi, Lavandulae, Thymi und Cinnamomi mußte sie auf 12 Stunden ausgedehnt werden; sie war beim letztgenannten Öl auch dann noch nicht beendet. Zur Ausführung löst man 0,6—0,8 g Öl in 25 ccm einer Chloroformlösung von Benzopersäure, von der 1 ccm etwa 10 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung verbrauchen soll, entnimmt nach 18—24 Stunden 5 ccm, die man in angesäuerte Kaliumjodidlösung gibt, und titriert letztere nach ½ Stunde mit 0,1 n-Thiosulfatlösung. In einem Blindversuch ist gleichzeitig der Zerfall der Benzopersäure zu kontrollieren.

Da 1 Mol. Benzopersäure 1 Atom Sauerstoff und 253,86 g Jod entspricht, so läßt sich die erhaltene Sauerstoffzahl nach der Gleichung

¹⁾ Pharm. Zentralhalle **73**, 113 (1932). — ²⁾ Arch. der Pharm. **268**, 486 (1930). — ³⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 1387 (1910); durch Chem. Zentrbl. **82**, I, 1279 (1911).

$a = \frac{1,2693}{b}$ berechnen, in der a der Rückgang der Benzopersäure, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung und b die Menge der ungesättigten Substanz ist.

Die Benzopersäure stellte Bodendorf sich nach A. Baeyer und V. Villiger¹⁾ durch Schütteln von Wasserstoffsuperoxyd mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge her. Das Produkt wird dann zur Reinigung in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt.

In einer weiteren Arbeit²⁾ macht Bodendorf darauf aufmerksam, daß die Reaktionsfähigkeit von Äthylenverbindungen gegen Benzopersäure durch konjugierte Carbonylgruppen weitgehend gehemmt oder nahezu aufgehoben wird.

Zu der Frage, wie weit der Einfluß der Zerkleinerung der Drogen bei der Bestimmung der ätherischen Öle von Bedeutung ist, haben L. Kofler und F. Krämer³⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, wobei sie zur Bestimmung der Öle im Destillat sich des Verfahrens von O. Dafert⁴⁾ bedienten. Bei diesem Verfahren haben sie nur die Arbeitsweise dahin geändert, daß sie dem Destillat stets Kochsalz zusetzten.

Ihre Versuche führten zu dem Ergebnis, daß fast alle Drogen aus der Familie der Labiaten und Kompositen, bei denen sich das ätherische Öl hauptsächlich in den Drüsenhaaren befindet, im unzerkleinerten Zustand meist recht erheblich bessere Ausbeuten gaben, als wenn die Droge in Pulverform der Destillation unterworfen wurde. Kofler und Krämer schlagen daher vor, daß die Arzneibücher, die bis jetzt immer die Anwendung der pulverisierten Droge vorschreiben, diesen Umstand berücksichtigen und für jede einzelne Droge in Zukunft angeben sollen, ob die Bestimmung des ätherischen Öles mit der zerkleinerten oder heilen Probe vorzunehmen ist. Für das Bestimmungsverfahren nach Dafert glauben sie die Verwendung von 4 g Kochsalz für ein Röhrchen von 20 *ccm* Inhalt, als praktische Verbesserung empfehlen zu können. Das Salz wird durch vorsichtiges Umschwenken in dem in dem Röhrchen befindlichen Destillat gelöst.

Bei der Bestimmung des ätherischen Öles von *Folia Menthae piperitae* stellt P. Horkheimer⁵⁾ fest, daß man in Abänderung der Vorschrift des D. A. B. 6, S. XL, nach dem Abdestillieren von 190 *ccm* weitere 10 *ccm* nach Abstellung der Kühlung auffangen soll, und daß beim Verjagen des Pentans eine Wasserbadtemperatur von 37–43° einzuhalten ist.

Zur Bestimmung des Menthols im Pfefferminzöl haben J. Reilly, N. Noonan und P. J. Drumm⁶⁾ verschiedene Methoden nachgeprüft. Sie halten die Bestimmung mit salzsaurem Semicarbazid für die beste. Sie haben sie zuerst an reinem Menthol ausprobiert, wobei

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 1569 (1900). — ²⁾ Arch. der Pharm. **268**, 491 (1930). — ³⁾ Arch. der Pharm. **269**, 416 (1931). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **71**, 366 (1928). — ⁵⁾ Pharm. Ztg. **74**, 45 (1929); durch Chem. Zentrbl. **100**, I, 1245 (1929). — ⁶⁾ Analyst **56**, 702 (1931).

sie gute Resultate erhielten, weshalb sie auch für die Bestimmung in Öl dieselbe Arbeitsweise vorschlagen. Dazu gibt man 10 g Öl zu einer Lösung von 3,4 g salzsaurem Semicarbazid und 3 g geschmolzenem Natriumacetat in 30 ccm Wasser. Dann gibt man 60 ccm 93%igen Alkohol hinzu, damit die Lösung völlig klar wird, und erwärmt die Lösung auf einem Wasserbad, bis die Ausscheidung des Semicarbazons beginnt. Man läßt über Nacht stehen, wobei der zuerst feine Niederschlag krystallinisch wird, sammelt, trocknet und wägt ihn. Das abgeschiedene Semicarbazon zeigte bei allen Untersuchungen einen Schmelzpunkt von 184–185°. Es konnte festgestellt werden, daß in einer Mischung von 30 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol 0,16 g Semicarbazon gelöst wurden. Von reinem Menthol wurden nach dieser Arbeitsweise 1,890 g von 2 g und 4,765 g von 5 g wieder erhalten.

Zur Bestimmung des ätherischen Öles in Fichtennadelpräparaten haben W. Peyer und H. Iffinger¹⁾ die Vorschrift des D.A.B. 6 dahin geändert, daß sie den Kühler mit Pentan nachspülen und das Destillat 4mal mit Pentan ausschütteln. Letzteres wird dann durch Durchsaugen von über Calciumchlorid getrockneter Luft verdunstet, der Rückstand im Exsiccator getrocknet und gewogen.

Zum Nachweis von Benzylalkohol im Nelkenöl, für welchen im D.A.B. 6 keine Vorschrift vorhanden ist, gibt S. Kroll²⁾ folgende Arbeitsweise an: Man gibt zu 1 Tropfen Nelkenöl auf dem Uhrglas 1 Tropfen 15%iger Natronlauge, wobei sofort eine Vereinigung von Öl und Lauge und die Abscheidung von Eugenolnatrium erfolgt, während bei Verfälschungen das Öl auf der Lauge schwimmt. Oder man schüttelt 1 ccm Öl mit 5 ccm Wasser kräftig und erwärmt kurz im Wasserbad. Nach dem Erkalten filtriert man durch ein angefeuchtetes Filter und versetzt das schwachgetrübbte Filtrat mit 1 ccm 15%iger Lauge und allmählich mit 2–3 ccm 2%iger Permanganatlösung.

Benzylalkohol wird durch den Geruch nach Benzaldehyd erkannt. Auch läßt sich im alkalischen Filtrat die Benzoesäure abscheiden und identifizieren. Nach diesen Methoden lassen sich noch 10% Benzylalkohol in 1 ccm Nelkenöl sicher nachweisen.

Eine ausführliche Arbeit über die Chemie des Diterpens Dacren gibt W. J. Blackie³⁾. Von den Reaktionen sei nur erwähnt, daß das Dacren von konz. Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure verkohlt wird. Beim Ausschütteln seiner petrolätherischen Lösung mit konz. Salpetersäure bildet sich Isodacren, ebenso beim kurzen Kochen mit 90%iger Ameisensäure oder Essigsäure, sowie bei Oxydation in saurer Lösung. Permanganat greift es jedoch nicht an. Kocht man das Hydrochlorid mit Silberoxyd und Wasser, so entsteht wieder Isodacren. Dacren und Isodacren bilden beide das gleiche Dibromid. Im übrigen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

¹⁾ Apoth. Ztg. 46, 740 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 3644 (1931).

— ²⁾ Pharm. Ztg. 76, 128 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, I, 3266 (1931). —

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 49, 26 T (1930).

Über chemische und physikalische Bestimmungen bei der Untersuchung von Gummiharz und ätherischem Öl von *Asa foetida* gibt J. F. Clevenger¹⁾ an, daß die Menge des alkoholischen Auszuges des Gummiharzes als Maßstab für dessen Güte gilt. Die Methode der U. S. P. IX berücksichtigt nicht den Feuchtigkeitsgehalt, während die der U. S. P. X dadurch eine Fehlerquelle aufweist, daß beim Trocknen ätherisches Öl verloren geht. Bei der Bewertung muß daher eine entsprechende Korrektur für den Feuchtigkeitsgehalt am Rückstand gemacht werden. In dem alkoholischen Auszug beträgt der Gehalt an ätherischem Öl etwa 10–19% des Rückstandes.

Bei ihren Untersuchungen fanden M. L. Pabst und A. R. Bliss²⁾, daß die üblichen chemischen Prüfungsvorschriften zur Bestimmung des Ölharzes von *Aspidium* keine befriedigenden Werte des Filicinsgehaltes geben. Sie geben eine Modifikation der Probe der U. S. P. X, die dahin lautet, daß man 3 g des Ölharzes in 40 ccm Äther löst und 5 Minuten mit 75 ccm 3%iger Bariumhydroxydlösung schüttelt. Dann läßt man die wäßrige Schicht ab und wäscht die ätherische Schicht mit Baritwasser aus. Die wäßrige Schicht wird nach dem Ansäuern mit konz. Salzsäure mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand gewogen. Die Verfasser fanden, daß die *Aspidium*-droge nicht immer 24% Rohfilicin enthält. Was die biologische Prüfung anbetrifft, so verwenden die Verfasser nicht Spulwürmer, sondern Regenwürmer. Sie konnten feststellen, daß die anthelmintische Wirkung in einem bestimmten Verhältnis zum Gehalt an Rohfilicin steht. Nach der oben angegebenen Methode haben A. R. Bliss jun., M. L. Pabst, R. W. Morrison und E. O. Prather jun.³⁾ verschiedene Drogen untersucht, wobei sie die wäßrige Lösung gegen Lackmus ansäuerten und dann mit 30, 20 und 15 ccm Äther auszogen, den ätherischen Auszug bei 100° trockneten und wogen, wobei sie wohl 24% Rohfilicin in der Droge erhielten. Bei Extr. Filic. wurde aber nie der geforderte Gehalt von 25% gefunden.

W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

I. Abelin.

Chemische und biochemische Methoden zum Nachweis und zur Wertbestimmung von Vitaminen⁴⁾.

II. Vitamin B₁. Andere Bezeichnungen: Antineuritische Vitamin, Oryzanin. In chemisch reinem Zustand ist das Vitamin B₁ nur in minimalsten Mengen dargestellt worden. Man ist daher übereingekommen, seine rohen Adsorbate als Vergleichsbasis zu benutzen und hat für deren Herstellung bestimmte Vorschriften aufgestellt (inter-

¹⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 668 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 468 (1933). — ²⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 431 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1487 (1933). — ³⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **22**, 289 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2032 (1933). —

⁴⁾ Fortsetzung und Schluß des Berichtes in Heft 1/2 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **102**, 70 (1935).

nationaler Standard). Bei der Wertbestimmung von B_1 ist man ausschließlich auf die biologische Prüfung angewiesen. Als Testmethode eignet sich entweder die Heilung an Vitamin B_1 -Mangel erkrankter Tauben oder die Wachstumsbegünstigung junger Ratten.

a) *Chemische Methoden der Isolierung und Erkennung von Vitamin B_1* . Zur Ermittlung des internationalen Standards dient folgendes Verfahren: 100 kg Reisschalen werden mit angesäuertem Wasser und mit Fuller-Erde geschüttelt. Die Fuller-Erde wird gewaschen, getrocknet und sorgfältig aufbewahrt. 10 mg dieses Adsorbates dienen als internationale Einheit. Nach R. R. Williams, R. E. Waterman und J. C. Keresztesy¹⁾ läßt sich aus diesem Adsorbat das gereinigte Vitamin B_1 in folgender Weise gewinnen. 150–200 kg Reiskleie werden mit 4000 l angesäuertem Wasser ($pH=4,5$) übergossen und mit 10 l Toluol versetzt. Die Extraktion wird 2–3mal wiederholt. Zu den Filtraten fügt man auf je 100 kg Reiskleie 4 kg Fuller-Erde hinzu, schüttelt, läßt stehen und filtriert ab. Nun wird die Fuller-Erde mit Chininsulfatlösung extrahiert, mit Bariumhydroxyd unter Zusatz von Helianthin gereinigt. Eine nachträgliche Extraktion mit Silbernitrat erhöht die Konzentration des Vitamins um das 1000fache. Die Substanz wird mit Alkohol behandelt, benzoyliert, mit Phosphorwolframsäure über Nacht stehen gelassen und mit 10%iger Goldchloridlösung umgesetzt. Aus einer Tonne Reiskleie gewinnt man etwa 5 g des reinen Stoffes.

J. P. Spruyt²⁾ verwendet eine Sedimentierungsprobe zur Prüfung von Reis auf seinen Gehalt an Vitamin B_1 .

Erforderliche Reagenzien. 1. Verdünnungslösung: 0,25% Salicylsäure + 2% Schwefelsäure (96%ig) + 0,25% Toluol. Der pH -Wert dieser Lösung ist 1–2 (Thymolsulfophthalein als Indikator). 2. Konzentrierte Phosphorwolframsäure.

Ausführung der Probe. 50 g analysenreiner Substanz werden in 100 ccm Wasser gelöst. Der Reis wird sehr fein vermahlen. Man gibt 250 g dieses Pulvers in eine 300 ccm-Flasche, setzt 3 g aktive Kohle, 50 ccm von Reagens Nr. 1 hinzu und schüttelt die Flasche im Schüttelapparat 1 Stunde lang. Die Mischung wird dann durch Doppel-filter bis zur klaren Lösung filtriert; davon werden 4 ccm in einen Ham-burgerschen Hämatokrit gegeben. Man setzt 1 ccm der Lösung Nr. 2 hinzu, verjagt die Luft aus der Capillarröhre, verschließt den Hämatokrit mit Kork, beläßt ihn während 3 Stunden in Eis und zentrifugiert 15 Minuten lang bei 3000 Umdrehungen je Minute. Danach wird im Capillarrohr die Höhe abgelesen, die eben das Maß für B_1 -Vitamin darstellt.

Eine qualitative Reaktion auf Vitamin B_1 beschreiben H. W. Kinnelsley und R. A. Peters³⁾.

Reagens. 100 ccm Natronlauge + 5,76 g $NaHCO_3$ + 100 ccm Wasser.

Ausführung der Reaktion. In einem kleinen Reagensglas werden zu 1,25 ccm Reagens 0,5 ccm diazotierte Sulfanilsäure und 1 Minute später 1 Tropfen (0,03 ccm) 40%iger Formaldehyd und bald darauf

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1187 (1934). — ²⁾ Dissertation, Amsterdam 1933. — ³⁾ Biochem. Journ. **28**, 667 (1934).

0,1–0,3 ccm der zu prüfenden Vitaminlösung zugesetzt. Die letztere muß einen pH-Wert von etwas mehr als 4,0 haben. Nach 30 bis 60 Minuten ist die Farbreaktion am intensivsten. Zum Vergleich dienen bekannte Vitamin B₁-Lösungen, welche in ganz ähnlicher Weise behandelt werden. Die so ermittelten B₁-Werte sollen mit den Ergebnissen des Tierversuches gut übereinstimmen.

b) *Taubentest für Vitamin B₁*. Für die quantitative Bestimmung von B₁ eignet sich am besten der Heileffekt bei an Vitamin B₁-Mangel erkrankten Tauben [H. W. Kinnersley, R. A. Peters und Vera Reader¹⁾]. Gesunde Tauben werden zuerst 3–4 Wochen lang mit einer normalen Kost gefüttert. Darauf erhalten die Tauben als einzige Nahrung einen sehr gut gewaschenen und im Autoklaven behandelten Reis. Nach einigen Wochen erkranken die Tiere an typischen Nervenentzündungen (Polyneuritis). Besonders charakteristisch ist die abnorme Kopfhaltung. In diesem Stadium wird den Tauben nur einmal eine bekannte Menge der zu prüfenden B₁-Vitaminsubstanz verfüttert. Die Menge des benutzten B₁-Präparates, dividiert durch die Anzahl Tage bis zum Wiederauftreten der Krämpfe, ergibt die Heildosis je Tag. Diese schwankt bei hochaktiven Präparaten zwischen 2,4 und 50 γ.

Dieses Verfahren wurde u. a. auch von A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer und F. Schultz²⁾ bei ihren erfolgreichen chemischen Studien über das B₁-Vitamin benutzt. An Stelle von Tauben können auch mit einer von B₁-Vitamin freien Kost ernährte, an Polyneuritis erkrankte Ratten dienen, doch bietet diese Methode keine Vorteile gegenüber dem Taubentest.

c) *Wachstumswirkung von Vitamin B₁*. Die Menge des Vitamins B₁ kann auch im Wachstumsversuch an der Ratte ermittelt werden. Junge Ratten bekommen eine Nahrung ohne B₁, bis Wachstumsstillstand eingetreten ist. Darauf wird die zu prüfende Substanz verfüttert. Diejenige B₁-Menge, welche eine wöchentliche Körpergewichtszunahme von 10–12 g veranlaßt, wird als Rattenwachstumseinheit (R. W. E.) bezeichnet. Eine bis zwei internationale Einheiten entsprechen einer R. W. E. H. H. Mitchell³⁾ empfiehlt folgende Versuchsanordnung.

4 Wochen alte Ratten, in Drahtkäfigen gehalten, werden mit nachstehend zusammengesetztem Futter so lange gefüttert, bis sie keine Gewichtszunahme mehr aufweisen. Die Nahrungsmischung enthält: 10% Casein, 4% Salzmischung nach Osborne-Mendel, 10% filtriertes Butterfett, 5% im Autoklaven behandelte Hefe, 2% Lebertran, 1% Kochsalz, 18% Zucker, 50% Stärke. Das Casein und die Stärke werden vorher mit 60%igem Alkohol gereinigt. Für den Versuch werden die Tiere paarweise sortiert. Verglichen werden nur Tiere gleichen Alters, Wurfs, Geschlechts und Gewichts.

Nun wird zur Grundkost an Stelle von Stärke die zu untersuchende Substanz in Mengen von 35, 40, 45% zugesetzt. Von jedem Versuchstier-

¹⁾ Biochem. Journ. **22**, 276 (1928). — ²⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **204**, 123 (1932). — ³⁾ Americ. Journ. Physiol. **104**, 594 (1933).

paar bekommt ein Tier als Zulage 3 Tropfen eines konzentrierten B₁-Präparates, dessen Vitamingehalt bekannt ist. Der Versuch wird 3 Wochen lang fortgesetzt; währenddessen wird die Gewichtszunahme der Tiere kontrolliert. Man stellt diejenige Menge des zu prüfenden Präparates fest, welche den gleichen Wachstumseffekt wie die bekannte B₁-Substanz aufweist.

III. Vitamin B₂. Andere Bezeichnungen: Antipellagra-Vitamin; Antidermatitis-Vitamin; seltenere Namen: P-P-Vitamin (pellagra preventive); G-Vitamin; G-B-Vitamin.

Die Bestimmung des Vitamins B₂ erfolgt auf biologischem Wege.

Viele an Vitamin B₂ reiche Naturprodukte enthalten zugleich wasserlösliche Farbstoffe, welche zur Gruppe der sogenannten Lyochrome gehören. Eine Untergruppe dieser Lyochrome stellen die Flavine dar. Einige derselben zeigen Vitamin B₂-Wirkungen [R. Kuhn, P. György und Th. Wagner-Jauregg¹⁾], so z. B. der gelbe Farbstoff der Molke (Lactoflavin), der Leber (Heparflavin) u. a. Diese Flavine ersetzen das Vitamin B₂ nur dann, wenn die übrigen Faktoren des Vitamin B-Komplexes in der Nahrung vertreten sind. Am besten hat sich bis jetzt die von Anne Bourquin und H. C. Sherman²⁾ angegebene Kost bewährt. Dieselbe besteht aus: 68% Stärke, 9% Butterfett, 18% mit Alkohol extrahierten Casein, 1% Lebertran, 4% Salzmischung (Osborne und Mendel), Vitamin B₁ in Form eines alkoholischen Weizenextraktes. Vorteilhafter ist die Benutzung von „Torulin“ (Peters), welches nach Th. Wagner-Jauregg³⁾ sowohl B₁ wie B₄ enthält.

Als Einheit von Vitamin B₂ dient diejenige Menge, welche imstande ist, bei jungen Ratten eine Körpergewichtszunahme von 40 g während 30 Tagen zu veranlassen (P. György, F. W. van Klaveren, R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg⁴⁾).

Für die Bestimmung der B₂-Präparate wurden auch ihre optischen Eigenschaften herangezogen. Diese kommen den Flavinen zu. Da aber nicht alle Flavinpräparate zugleich auch B₂-Wirkungen besitzen, sind die optischen Verfahren nicht zuverlässig. Man kann ein Stufenphotometer von Zeiss benutzen und colorimetriert bei 470 mμ (Filter S 47).

Beim Belichten mit einer elektrischen Glühbirne in schwach alkalischer Lösung werden die Flavine (B₂) löslich in Chloroform. B. Josephy⁵⁾ benutzt die Chloroformauszüge der Belichtungsprodukte von B₂. Zum Vergleich dient eine verdünnte alkalische Fluoresceinlösung. Eine gleichzeitige biologische Prüfung ist aber kaum zu umgehen.

IV. Vitamin C. Andere Bezeichnungen: Antiskorbutisches Vitamin, Hexuronsäure, Ascorbinsäure.

Für die quantitative Bestimmung des C-Vitamins stehen uns zur Zeit chemische und biologische Methoden zur Verfügung.

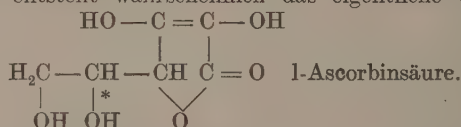
¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 66, 317, 576, 1034 (1933). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 53, 3501 (1931). — ³⁾ Arch. der Pharm. 271, 369 (1933). — ⁴⁾ Klin. Wochenschr. 12, 1241 (1933); Ztschr. f. physiol. Chem. 223, 236 (1934). — ⁵⁾ Nederl. Tijdschr. Geneesk. 78, 2667 (1934).

Die chemischen Methoden beruhen auf den stark reduzierenden Eigenschaften des C-Vitamins. Zum Nachweis dieses Reduktionsvermögens verwendet man mit Vorliebe Farbstoffe, besonders das 2,6-Dichlorphenol-Indophenol oder Methylenblau. Beide Farbstoffe werden mit Leichtigkeit zu den entsprechenden Leukoverbindungen reduziert. Zur qualitativen Feststellung der Anwesenheit von C-Vitamin kann auch die Reduktion von Silbernitrat benutzt werden.

Die biologischen Methoden beruhen auf der Heilung, bezw. Verhütung von Skorbut des Meerschweinchens oder auf der Vermeidung einer Zahnschädigung bei Benutzung einer von C-Vitamin freien Kost.

I. Nachweis und Bestimmung des C-Vitamins auf chemischem Wege. Das C-Vitamin (Ascorbinsäure) wurde zuerst von T. Reichstein, A. Grüssner und R. Oppenauer¹⁾ synthetisiert. Biologisch hochwirksam ist nur die linksdrehende Modifikation, die sogenannte l-Ascorbinsäure. Sie scheint in verschiedenen Modifikationen vorzukommen und leitet sich von einem Hexoseabkömmling folgender Struktur ab:

$(\text{HO})-\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CO}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$.
Durch Ringschluß entsteht wahrscheinlich das eigentliche C-Vitamin



1. Titration mittels 2,6-Dichlorphenol-indophenol. Am meisten benutzt wird die Methode von J. Tillmans, P. Hirsch, W. Hirsch, F. Siebert, J. Jackisch und H. Dick²⁾, und zwar in der Ausführung von L. J. Harris.

a) Bestimmung von C-Vitamin in Nahrungsmitteln. Nach Th. W. Birch, L. J. Harris und S. N. Ray³⁾. Eine kleine Menge des zu untersuchenden Materials wird abgewogen, mit Sand und mit so viel 20%iger Trichloressigsäure versetzt, daß eine 5%ige Trichloressigsäurelösung entsteht. Diese wird darauf mit Wasser im Verhältnis von 1:10 verdünnt. Die Lösung wird in eine Mikrobürette filtriert. 0,05 ccm einer frisch bereiteten 2,6 Dichlorphenol-indophenol-Lösung bringt man in ein kleines Zentrifugenglas und läßt das Trichloressigsäurefiltrat aus der Bürette so lange zufließen, bis die rote Farbe bei Zusatz gerade verschwindet. Die Titration soll innerhalb von 2–3 Minuten beendet sein. Aus der Menge des verbrauchten Extraktes kann die unbekannte Menge der Ascorbinsäure berechnet werden. Die Standardisierung des Indikators geschieht in der Weise, daß ein bestimmtes Volumen davon gegen eine bekannte Menge C-Vitamin titriert wird. Das reine C-Vitamin muß durch Jodtitration kontrolliert werden.

Zur Herstellung des Indikators versetzt man 0,1 g Farbstoff mit wenig kochendem destillierten Wasser und filtriert ab. Der ungelöste

¹⁾ Helv. Chimica Acta 16, 561 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 214 (1933). — ³⁾ Biochem. Journ. 27, 590 (1933).

Rückstand wird wiederum mit kochendem Wasser versetzt und filtriert. Man wiederholt diese Operation, bis man 50 *ccm* Farblösung erhält. Bei alten Farblösungen ist ein Umschlag von Rot auf farblos schwer zu erzielen, es bleibt immer ein brauner Ton zurück. Solche Indikatorlösungen sind zu verwerfen.

b) Bestimmung von C-Vitamin in pflanzlichen und tierischen Geweben nach O. A. Bessey und C. G. King¹⁾. 5–10 *g* tierisches Gewebe werden mit Sand und 25 *ccm* 8%iger Trichloressigsäure verrieben, zentrifugiert und mit 10 und 5 *ccm* Trichloressigsäure nachgewaschen. Ein aliquoter Teil des Extraktes wird bis zur schwachrosa Färbung titriert. Ein Kontrollversuch mit Trichloressigsäure allein muß parallel laufen. Bei pflanzlichem Gewebe benutzt man zur Extraktion 8%ige Essigsäure.

Die als Indikator gebrauchte 2,6-Dichlorphenol-indophenol-Lösung wird zwecks besserer Haltbarkeit mit etwas Phosphatpuffer (p_H 6,8) versetzt, darf aber höchstens 5 Tage lang benutzt werden. Zur Einstellung nehme man am besten Citronensaft, dessen Gehalt an C-Vitamin durch Jodtitration²⁾ festgestellt ist.

c) Bestimmung von C-Vitamin in Citrussäften³⁾. Die Titration wird beim p_H -Wert 6 ausgeführt, denn bei diesem p_H -Wert ist die violette Farbe schöner zu sehen als die rote im saueren Medium. Ferner verläuft die Reaktion hier rascher.

Der Gang der Untersuchung gestaltet sich wie folgt: 2 *ccm* Saft werden in einem kleinen Becherglas mit etwa 10 *ccm* Wasser verdünnt, mit 3–4 *ccm* 10%iger Natriumacetatlösung versetzt und mit annähernd 0,001 n-Dichlorphenol-indophenol-Lösung titriert. Man setzt die Farbstofflösung so lange zu, bis die blauviolette Farbe $\frac{1}{2}$ Minute lang sichtbar bleibt. Bei Untersuchung von Orangensaft wird zur Natriumacetatlösung 1 Tropfen Essigsäure hinzugefügt.

d) Bestimmung von C-Vitamin im Blutserum. Methode von E. Gabbe⁴⁾. 25 *ccm* nicht hämolysiertes Serum oder Oxalatplasma werden mit 25 *ccm* 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt. 25 *ccm* des Filtrats werden mit 10%iger Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert. Darauf säuert man mit 2,5 *ccm* einer 2,5%igen Lösung von primärem Natriumphosphat an. Dann wird durch die Flüssigkeit 6 Stunden lang Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet; dieser wird zuletzt durch einen Stickstoffstrom entfernt (Prüfung mit Bleipapier). Die so behandelte Flüssigkeit wird wiederum mit Natronlauge neutralisiert, mit einigen Tropfen 3%iger Essigsäure schwach angesäuert und mit 0,001 n-2,6 Dichlorphenol-indophenol-Lösung bis zur beginnenden Blaufärbung titriert.

Zubereitung der Farbstofflösung. 26,8 *mg* 2,6-Dichlorphenol-indophenol werden in destilliertem Wasser gelöst, mit 5 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Lösung von prim. Kaliumphosphat, 5 *ccm* $\frac{1}{15}$ m-Lösung von sek. Natriumphosphat und mit dest. Wasser bis zu 100 *ccm* versetzt. Die genaue Titer-

¹⁾ Journ. of Biol. Chem. **103**, 687 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **92**, 216, 327 (1933). — ³⁾ A. H. Bennett und D. J. Tabbert, Biochem. Journ. **27**, 1294 (1933). — ⁴⁾ Klin. Wochenschrft. **13**, 1389 (1934).

stellung der Farbstofflösung erfolgt mit Hilfe einer Auflösung von Ascorbinsäure, die in gleicher Weise wie das Serumfiltrat vorbehandelt wird. Die Ascorbinsäure soll aber nicht in Trichloressigsäure, sondern in 2,2%iger Sulfosalicylsäure gelöst werden. Zur genauen Berechnung des Ergebnisses sind Kontrollbestimmungen mit steigenden Mengen von Ascorbinsäure und die Berücksichtigung des Wertes eines Leerversuches notwendig.

e) Bestimmung von C-Vitamin in Blut, Harn, Milch usw. nach A. Emmerie und Marie van Eekelen¹⁾. Die Verfasser fanden, daß die Ascorbinsäure in verdünnten Trichloressigsäurelösungen in Gegenwart von H_2S unbeständig bleibt; in essigsaurer Lösung in Gegenwart von H_2S ist sie dagegen stabil. Ausgehend von dieser Beobachtung ist ein Verfahren zur Bestimmung der Ascorbinsäure ausgearbeitet worden.

a. Bestimmung von C-Vitamin im Blut. In einen Erlenmeyerkolben von 100 *ccm* Inhalt gibt man zu 10 *ccm* frisch entnommenen Oxalatblut 10 *ccm* 10%iger Trichloressigsäure, mischt gut durch und läßt die Eiweißkörper ausfallen. Darauf werden 5 *ccm* einer 20%igen Quecksilberacetatlösung hinzugesetzt. Das Gemisch wird gut geschüttelt. Nach einigen Minuten gibt man 0,5 g $CaCO_3$ (rein) zwecks Neutralisation der Trichloressigsäure zu. Die Mischung muß so lange umgerührt werden, bis 1 Tropfen davon mit einem Streifen Kongorotpapier eine schwach violette Farbe ergibt. Dann wird sie zentrifugiert, die obenstehende Flüssigkeit abgegossen und mit H_2S behandelt. Nachdem HgS ausgefallen ist, wird die Lösung filtriert und über Nacht mit H_2S belassen. H_2S wird dann durch einen Stickstoffstrom verjagt. Bei der Titration werden 5 *ccm* der Lösung verwendet, denen 1 *ccm* der 10%igen Trichloressigsäurelösung zugesetzt wird. Die Methode liefert sehr zuverlässige Resultate.

β. Bestimmung von C-Vitamin im Harn. 20 *ccm* frischer Harn, verdünnt 1:6, werden mit 10 *ccm* einer 20%igen Quecksilberacetatlösung versetzt und zentrifugiert. Die obenstehende Flüssigkeit wird nach dem Abschütten mit H_2S behandelt. Weitere Behandlung wie beim Blut.

γ. Bestimmung von C-Vitamin in der Milch. 25 *ccm* Milch werden mit 15 *ccm* der 20%igen Quecksilberacetatlösung versetzt und wie oben behandelt.

δ. Bestimmung von C-Vitamin in Geweben und pflanzlichen Extrakten. Das zu untersuchende Material wird im Mörser mit eisenfreiem reinen Sand und mit dem 5–10fachen Gewicht einer 3%igen Trichloressigsäurelösung verrieben und zentrifugiert; der Auszug wird mit $CaCO_3$ neutralisiert und filtriert. Zu einem bestimmten Volumen dieses Extraktes wird so lange Quecksilberacetatlösung zugesetzt, bis nichts mehr ausfällt. Dann wird zentrifugiert und, wie oben beschrieben, weiter verfahren.

¹⁾ Biochem. Journ. 28, 1153 (1934).

Nach B. Ahmad¹⁾ sind bei der titrimetrischen Bestimmung von C-Vitamin mit Hilfe von 2,6-Dichlorphenol-indophenol folgende Punkte besonders zu beachten: 1. Die Lösung soll nicht mehr als 2 mg Ascorbinsäure in 100 ccm Flüssigkeit enthalten. 2. Es dürfen nur 5%ige Lösungen von Trichloressigsäure verwendet werden. In höherer Konzentration reduziert die Trichloressigsäure selbst den Farbstoff. 3. Die Ascorbinsäurelösung muß zur Farbstofflösung zugesetzt werden. Das umgekehrte Verfahren, das Zutropfen der Indikatorflüssigkeit zum Trichloressigsäurefiltrat, gibt falsche Werte. 4. Die Dauer der Titration soll 1–2 Minuten nicht überschreiten.

2. Titration mittels Methylenblaus (vergl. E. Martini und A. Bonsignore²⁾). Die am häufigsten benutzte Methode zur Bestimmung von C-Vitamin mit Hilfe des 2,6-Dichlorphenol-indophenols in saurem Medium ist in Anwesenheit anderer Substanzen nicht ganz zuverlässig. Darum wird fortwährend nach Verbesserungen gesucht. E. Martini und A. Bonsignore geben eine neue Methode an. Zur Extraktion der Ascorbinsäure aus den Organen benutzen sie Trichloressigsäure mit Zusatz von Natriumcitrat als Puffer. Den Sauerstoff entfernen sie durch Kohlendioxyd. Die zur Ausführung dieser Methode erforderlichen Reagenzien sind: 1. 8%ige Trichloressigsäure. 2. Eine Natriumcitrat-Natriumbicarbonatlösung (30 g neutrales Natriumcitrat + 8 g Natriumbicarbonat werden in Wasser gelöst und auf 200 ccm aufgefüllt). 3. 5%ige Natriumthiosulfatlösung (einige Tage haltbar). 4. Wäßrige Methylenblaulösung 1:10000 (Methylenblau purissimum medicinale Bayer-Meister-Lucius).

Gang der Analyse. 0,5 g der zu untersuchenden Substanz werden mit etwas Trichloressigsäurelösung und reinstem Quarzsand im Mörtel verrieben. Sollte der käufliche Quarzsand irgendwie verunreinigt sein, digeriert man ihn mit 10%iger Salzsäure und wäscht gut zuerst mit gewöhnlichem, dann mit destilliertem Wasser nach. Der zerriebene Organbrei wird zentrifugiert und durch ein gewaschenes Filter in einen 25 ccm-Meßkolben filtriert. Der im Mörtel und im Zentrifugenglas noch vorhandene Rückstand wird mit Trichloressigsäure 2mal nachgewaschen; die Waschflüssigkeit wird in den Meßkolben gegossen und dieser mit Trichloressigsäurelösung auf 25 ccm aufgefüllt. Zur Titration werden 5 ccm Trichloressigsäurelösung in einem Proberöhrchen mit 2 ccm der Lösung 2 und 1 ccm der Lösung 3 gemischt. Ein zweites Röhrchen mit 8 ccm destilliertem Wasser dient zum Vergleich. In beide Röhrchen gibt man je 0,2 ccm der Lösung 4 hinzu und setzt die Mischung dem Licht aus. Nach eingetretener Entfärbung fügt man zur Lösung wiederum Methylenblau zu, mischt durch und setzt nochmals dem Licht aus. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis die Färbung in beiden Röhrchen gleich ist. Nun wird die verbrauchte Methylenblaumenge abgelesen. Eine künstliche Lichtquelle (die Verfasser verwenden eine Glühbirne von 300 Watt) ist bequemer, man kann aber auch das direkte Sonnenlicht benutzen.

¹⁾ Biochem. Journ. **29**, 275 (1935). — ²⁾ Biochem. Ztschrft. **273**, 170 (1934).

Berechnung. Von der *ccm*-Zahl des verbrauchten Methylenblaus subtrahiert man 0,2 (Gehalt der Kontrolle) und multipliziert die Differenz mit dem Eigenwert der benutzten Methylenblaulösung. Um den genauen Titer zu bestimmen, titriert man die Methylenblaulösung mit Citronensaft, in welchem die Ascorbinsäurekonzentration dem verbrauchten Jod entspricht. Der Citronensaft wird filtriert, mit Wasser 10–15fach verdünnt und mit 0,005 n-Jodlösung titriert. Angenommen, die *ccm*-Menge verbrauchter 0,005 n-Jodlösung sei *a* (wobei 1 *ccm* dieser Lösung 0,44 *mg* Ascorbinsäure entspricht). Man bringt noch 1 *ccm* in einen Meßkolben mit 8%iger Trichloressigsäure auf 50 *ccm*. 5 *ccm* dieser Lösung werden nach obigen Angaben mit Methylenblau titriert. Die verbrauchte *ccm*-Anzahl sei z. B. *b*. Dann ist die gesuchte Menge Ascorbinsäure (*x*), die mit 1 *ccm* Methylenblaulösung reagiert,

$$x = \frac{a \cdot 0,44}{b \cdot 10}$$

Daraus ergibt sich der Gesamtgehalt der Ascorbinsäure im untersuchten Körper, wie folgt:

$$\text{mg Ascorbinsäure in } g \text{ Substanz} = \frac{a \cdot x \cdot 5000}{P},$$

wobei *P* das Gewicht der untersuchten Probe (in *mg*) bedeutet. *a* ist die für 55 *ccm* Organextrakt verbrauchte Menge Methylenblaulösung in *ccm*.

II. Nachweis des C-Vitamins auf biologischem Wege.

a) Skorbutheilung. Beim Nachweis des C-Vitamins ist der biologische Versuch kaum zu umgehen. Gelingt es, ein skorbutisch erkranktes Meerschweinchen zu heilen, so kann es sich unseren gegenwärtigen Kenntnissen nach nur um C-Vitamin gehandelt haben. Der biologische Test ist sehr einfach und führt immer zum Ziel, sobald die Meerschweinchen mit einer wirklich von C-Vitamin freien Kost gefüttert werden. Im nachfolgenden sind zwei Nahrungsmischungen beschrieben, welche zu empfehlen sind. Die eine wurde von V. Demole¹⁾ angegeben. Sie besteht im wesentlichen aus Haferflocken. Die Haferflocken brauchen nicht erhitzt zu werden, da sie kein C-Vitamin enthalten. Das käufliche gezuckerte Trockenmilchpulver wird entweder in dünner Schicht im Trockensterilisator 2 Stunden lang bei 120° oder im Autoklaven 2–3 Stunden bei 110° erhitzt. Es werden zusammengemischt: 1 *kg* des so vorbehandelten Trockenmilchpulvers, 2 *kg* Haferflocken, 6 *kg* Eiweiß und das nötige Wasser. Alles wird zu einem festen Teig verarbeitet; daraus werden kleine, dicke Kuchen (etwa 5 *cm* Durchmesser) geformt und auf einem mit Olivenöl leicht eingefetteten Blech 20–25 Minuten gebacken. Diese Kuchen können, kühl aufbewahrt, 2–3 Wochen gebraucht werden. Wenn sie zu trocken werden, weicht man sie mit etwas Wasser auf. Die Kuchen, in zwei bis drei Stücke zerschnitten, werden den Tieren in die Käfige gegeben. Dazu reichlich Wasser zum Trinken und ein dickes Heulager, damit die Tiere davon nach Bedarf fressen können. Neben dieser Kost erhalten die Tiere 2mal wöchentlich 0,1–0,2 *ccm* Lebertran. Nach 10–16 Tagen kann mit dem Heilversuch mit Vitamin C begonnen werden.

¹⁾ Ztschrft. f. Vitaminforsch. 3, 89 (1934).

Sehr brauchbar ist ferner eine Kostzusammensetzung, welche von H. C. Sherman, V. K. La Mer und H. L. Campbell¹⁾ angegeben wurde. Man mischt 39 Teile geschroteten Hafer, 30 Teile Magermilchpulver, das 2 Stunden lang in offener Schale auf 110° erhitzt worden ist, 10 Teile Butterfett (durch Dekantieren von frischer, auf 45° C erwärmter Butter gewonnen), 1 Teil Kochsalz und 20 Teile Kleie. Das Gemisch wird jedesmal mit Wasser zu einem Brei vermischt. Außerdem erhalten die Meerschweinchen Zulagen von Heu. Die auf Vitamin C zu prüfenden Präparate werden den Meerschweinchen mit Hilfe einer Pipette eingegeben. Bei der Untersuchung der Tiere müssen Rippen, Gelenke, Zahnfleisch, Zähne, Magendarmkanal sehr genau kontrolliert werden.

Als Meerschweinchen-Einheit (ME) bezeichnet man die kleinste Tagesmenge C-Vitamin, die imstande ist, ein Meerschweinchen von 200 g mindestens 60 Tage von Scorbut zu schützen. Als internationale Einheit wurde früher die Wirksamkeit von 0,1 ccm frischem Citronensaft benutzt.

b) Zahnmethode nach Höjer. Unter den biologischen Testmethoden zur Bestimmung von C-Vitamin gewinnt die sogenannte Zahnmethode von J. A. Höjer²⁾ immer mehr Beachtung. Ihre Vorteile bestehen in der relativ kurzen Versuchsdauer (10–15 Tage gegenüber 60–90 Tagen beim Scorbutversuch) und in der ziemlich weitgehenden Spezifität. Es genügt bereits ein kurzdauerndes Ausbleiben des C-Vitamins aus der Nahrung, um am Zahn des Meerschweinchens ausgeprägte Zahnveränderungen auszulösen. Durch Zufuhr von C-Vitamin enthaltenden Stoffen kann die kleinste Vitaminmenge ermittelt werden, welche eben noch zur Vermeidung der Zahnschädigung ausreicht. H. Lund, B. Spur und L. S. Fridericia³⁾ empfehlen folgende Durchführung des Versuches: Meerschweinchen in Gruppen von zwei bis drei Stück werden mit einer von C-Vitamin freien Kost gefüttert, welcher täglich ein gewisses Quantum der zu untersuchenden Substanz zugefügt wird. In jeder Gruppe erhält jedes Tier eine andere Zusatzmenge, so daß es möglich wird, die kleinste schützende Dosis zu bestimmen. Nach 14tägigem Versuch werden die Tiere getötet. Der Unterkiefer wird zwischen den Schneidezähnen gespalten und herausgenommen; das Muskelgewebe wird entfernt. Das Gewebe wird während 8–10 Tagen in Orths Flüssigkeit fixiert, dann 24 Stunden lang unter fließendem Wasser gewaschen. Zur Entkalkung wird es 3 Tage lang mit 20 Teilen 5%iger Salpetersäure und 3 Teilen 3%iger Eisenalaun-Lösung behandelt. Dann wird es endgültig entwässert, in Paraffin eingebettet und mit Alaun-Hämatoxylin-Eosin gefärbt. 0,7 mg Ascorbinsäure täglich genügen, um ein normales histologisches Aussehen des Zahnes zu gewährleisten.

Darstellung des C-Vitamins nach E. J. Baumann und Nannette Metzger⁴⁾. Die benutzten Reagenzien sollen eisen- und kupferfrei sein. Der aus gekochten Blättern gewonnene Preßsaft wird

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 44, 165 (1922). — ²⁾ Brit. Journ. of exp. Pathol. 7, 356 (1926). — ³⁾ Biochem. Journ. 28, 1825 (1934). —

⁴⁾ Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. 30, 1268 (1933).

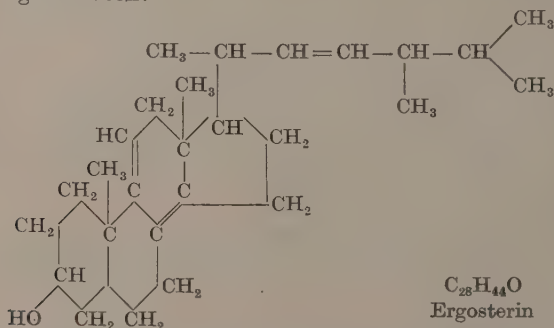
im Vakuum konzentriert, mit Methanol gefällt, mit Butylalkohol extrahiert, dann mit Bleiacetat und Ammoniak wiederum gefällt. Der Niederschlag wird von Blei befreit und aus der methylalkoholischen Lösung mehrmals mit Aceton gefällt. Die Aceton-Methanol-Lösung wird eingedampft, der Rückstand in Methanol gelöst und wiederum mehrmals mit Aceton und Pentan gefällt. Der letzte Niederschlag wird in etwas heißem Aceton gelöst, und abgekühlt. Dabei krystallisiert die Acetonverbindung der Ascorbinsäure aus.

Über die Darstellung des C-Vitamins aus Citronensaft haben W. A. Waugh, O. A. Bessey und C. G. King¹⁾ ausführliche Mitteilungen gemacht, hinsichtlich deren auf das Original verwiesen sei.

V. Vitamin D. Andere Bezeichnungen: Antirachitisches Vitamin; Calciferol neu.

Die gebräuchlichen Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des D-Vitamins sind biologischer Natur, zuverlässige chemische Methoden gibt es vorläufig nicht. Als Versuchstiere dienen junge Ratten, bei denen auf dem Ernährungswege eine Knochenkrankheit erzeugt wird, welche der menschlichen Rachitis ähnlich ist. Die Kost enthält sämtliche Vitamine mit Ausnahme von Vitamin D; außerdem muß in der Kost ein bestimmtes Verhältnis zwischen Ca und PO_4 bestehen. Am meisten benutzt wird die Rachitis erzeugende Kost von Mc Collum (N 3143). Dieselbe besteht aus: 33% Weizen, 33% Mais, 15% Weizenkleber, 15% Gelatine, 3% CaCO_3 und 1% NaCl. In manchen Fällen wird die milder wirkende Steenbock-Diät vorgezogen. Sie hat folgende Zusammensetzung: Gelber Mais 76 Teile, Weizengluten 20 Teile, NaCl 1 Teil, CaCO_3 3 Teile (Diät N 2965).

Die chemische Natur des D-Vitamins ist weitgehend aufgeklärt. Es handelt sich um einen Abkömmling des Ergosterins, welcher unter dem Einfluß des ultravioletten Lichtes entsteht. In den letzten Jahren ist es der chemischen Forschung gelungen, die sich bei der Bestrahlung gleichzeitig bildenden Nebenprodukte abzutrennen und das D-Vitamin in reiner krystallisierter Form zu erhalten. Es wird ihm zur Zeit folgende Formel zugeschrieben:



¹⁾ Proc. of the Soc. f. exp. biol. and med. **30**, 1281 (1933).

Beim Bestrahlen mit ultravioletem Licht kommt es zu sterischen Umlagerungen, welche das unwirksame Ergosterin in das hochaktive D-Vitamin umwandeln. Die Natur dieser Atomverschiebungen ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Die Bestrahlung muß unter besonderen Versuchsbedingungen durchgeführt werden. Der internationale Standard für D-Vitamin wird z. B. wie folgt gewonnen: Eine 0,1%ige Lösung von Ergosterin in absolutem Alkohol wird 30 Minuten im rotierenden Quarzrohr mit unfiltriertem Quecksilberdampflicht aus 15 cm Abstand bestrahlt. Darauf wird der Alkohol bei 45° im Vakuum verdampft und der Rückstand in Olivenöl zu einer Konzentration von 0,01% gelöst. Die Wirksamkeit von 1 mg dieser Öllösung wird als internationale Einheit betrachtet. Sie entspricht nach den Feststellungen der 2. Konferenz für Vitaminstandardisierung der Aktivität von 0,025 γ Calciferol (Vitamin D).

Bestimmung des D-Vitamins auf Grund der Heilwirkung der künstlich erzeugten Rachitis. Für die Durchführung dieser Versuche gibt es Standardvorschriften, welche eingehalten werden müssen, wenn vergleichbare Resultate erzielt werden sollen. F. Holtz, F. Laquer, H. Kreitmair und Th. Moll¹⁾ heben folgende Punkte besonders hervor.

Zur Bestimmung der antirachitischen Wirkung braucht man junge 33—45 g schwere Ratten, die einer einheitlichen Zucht entstammen. Für jede zu bestimmende Dosis benutzt man zehn Versuchstiere und ebensoviel Kontrollen. Die Tiere erhalten die Rachitiskost nach Mc Collum N 3143 (siehe oben) und daneben das zu prüfende Präparat. Das letztere wird, verdünnt mit Sesam- oder Sojaöl, mit der Pipette per os eingegeben. Das Öl muß vorher auf Vitaminfreiheit untersucht werden. Nach 14 Tagen solcher Behandlung werden von den Tieren Röntgenaufnahmen gemacht; je nach dem Stand der Knochenheilung wird der Grad der Rachitis beurteilt. Wenn die Knorpelknochengrenzen gut verkalkt sind und der Epiphysenspalt der Tibia nur noch einen ganz feinen, scharf begrenzten Strich darstellt, dann sind die Tiere als rachitisfrei zu betrachten. Die Kontrollen dagegen sollen alle rachitische Knochenveränderungen zeigen, und sollen wenigstens einen 1 mm breiten Epiphysenspalt aufweisen. Als antirachitische Grenzdosis gilt diejenige kleinste Menge, welche 80% der untersuchten Ratten, also von zehn Tieren acht vor der Rachitis vollständig geschützt hat. Ferner sollen die Tiere am Schluß des Versuches wenigstens 5 g an Gewicht zugenommen haben. Außerdem soll die Wirksamkeit jedes neu zu prüfenden Präparates stets mit einem internationalen Standardpräparat verglichen werden.

A. Scheunert und M. Schiebllich²⁾ benutzen die gleiche Arbeitsweise. M. Schiebllich³⁾ macht noch auf folgenden Punkt aufmerksam. Bei der von Mc Collum angegebenen Rachitis erzeugenden Kostform 3143 (Weizen 33%, gelber Mais 33%, Weizenkleber 15%, CaCO_3 3% und NaCl 1%) kommen im P-Gehalt der einzelnen Bestandteile geringe Schwankungen vor. Dies führt dazu, daß manchmal zu schwache, sogar

¹⁾ Münch. med. Wochenschrft. 79, 1688 (1932). — ²⁾ Biochem. Ztschrft. 209, 290 (1929). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. 265, 1 (1933).

gar keine rachitischen Symptome auftreten. Um solche Störungen bei den Versuchen auszuschalten, d. h. die Kost stärker Rachitis erzeugend zu machen, wird vorgeschlagen, an Stelle des Weizens Buchweizen zu benutzen.

Darstellung des D-Vitamins. Es gibt zwei Methoden¹⁾.

1. In einem drehbaren Quarzgefäß unter Luftausschluß wird Ergosterin, in Benzol gelöst, mit einer zwischen Magnesiumpolen laufenden Funkenstrecke von etwa 10000 Volt Spannung intensiv bestrahlt. Nach einer Umwandlung bis zu 60% wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand mit Methanol versetzt und das restliche Ergosterin durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird mit einer Digitoninlösung in Alkohol versetzt, im Vakuum eingedickt, mit Petroläther extrahiert und eingeengt. Dieser Extrakt wird mit Citraconsäureanhydrid in ätherischer Lösung versetzt, 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, mit Wasser aufgenommen und mit Petroläther extrahiert. Der aus dem Auszug erhaltene Rückstand wird aus Aceton oder Methanol umkrystallisiert. Diese Krystalle (etwa 40% des Ausgangsmaterials) stellen das reine D-Vitamin dar.

2. Eine ätherische Lösung von Ergosterin wird in einem Quarzgefäß mit einer Quecksilberbogenlampe, bei Verwendung einer 1%igen Xylol-Lösung als Filter, bestrahlt. Nach einer Umwandlung bis zu 50–70% wird das unveränderte Ergosterin, wie oben beschrieben, entfernt. Der Rückstand wird mit absolutem Pyridin versetzt, mit 3–5-Dinitrobenzoylchlorid verestert und das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen. Dabei fällt der rohe Ester aus. Er wird mit Alkohol ausgekocht und aus Aceton umkrystallisiert. Der Dinitrobenzoesäureester wird dann mit alkoholischer Kalilauge verseift, wobei das Vitamin D₂ resultiert. Die Ausbeute entspricht derjenigen der ersten Methode.

Qualitativer Nachweis des Ergosterins. Nach R. Meesemaeker²⁾ gibt Ergosterin mit wasserfreiem Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid zuerst eine Rosafärbung, die über Blau ins Grüne übergeht. Öle (Ölsäure) und Cholesterin geben dabei eine störende Braunfärbung. J. Brückner³⁾ hat diese Reaktion viel empfindlicher und spezifischer gemacht, indem er Aceton und einige Metallsalze verwendet, so daß sie auch mit öl- und cholesterinhaltigem Untersuchungsmaterial angestellt werden kann.

Reagenzien. 1. Zwei Teile Acetonum puriss. Merck, drei Teile Essigsäureanhydrid, 5–10% Cupriacetat. 2. Eine halbgesättigte Lösung von wasserfreiem Zinkchlorid in Essigsäureanhydrid. Das wasserfreie Zinkchlorid wird unter Benzol aufbewahrt und jeweils mit einem Nickellöffel entnommen.

Ausführung der Reaktion. 3 ccm benzolische Ergosterinlösung (unbestrahlt) oder 3 ccm des zu untersuchenden Extraktes werden mit

¹⁾ G. Weidlich, Ztschrft. f. Vitaminforsch. 2, 253 (1933). — ²⁾ Compt. rend. 190, 216 (1930); vergl. diese Ztschrft. 88, 237 (1932). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. 270, 346 (1934); 274, 465 (1934).

0,5 ccm von Reagens 1 und mit 1 ccm von Reagens 2 versetzt und 2–3 Minuten im Wasserbad bei 70° belassen. Es entsteht eine blau-violette Farbe mit stark roter Fluorescenz, die 1–2 Tage anhält. Die Reaktion läßt noch 0,0001 mg Ergosterin erkennen.

VI. Vitamin E. Andere Bezeichnungen: Antisterilitätsvitamin; Fertilitätsvitamin.

Das Vitamin E steht in mancher Beziehung dem A-Vitamin nahe. Seine chemische Beschaffenheit ist unbekannt. Einige Forscher bezweifeln sogar die Existenz eines besonderen E-Vitamins. Die internationale Vitaminkonferenz stellte deshalb keine Richtlinien für die Bestimmung dieses Vitamins auf. Kommt man in die Lage, das E-Vitamin nachzuweisen, so sind nur biologische Reaktionen anwendbar. Diese beruhen auf den Keimdrüsen- oder Fruchtschädigungen, welche bei gewissen Tierarten in Abwesenheit von E-Vitamin entstehen. Zum Versuch dienen Ratten. Die Versuchsdauer beträgt mindestens 1 Jahr, da sich die Folgen des E-Vitaminmangels erst in der zweiten oder dritten Generation bemerkbar machen. Während der ganzen Versuchsdauer erhalten die Tiere ein Futter folgender Zusammensetzung:

Mit Alkohol und Äther gereinigtes Casein 24%; Getreidestärke 72%; Salzgemisch 4%. Zu je 5 kg dieses Futters werden zugegeben: 1 g Ferrichlorid (in Ätherlösung), 4 g Trockenhefe, 6 g Lebertran. Der Zusatz von Ferrichlorid soll die Ausbildung der A-Vitamin-Mangelerscheinungen begünstigen. Die mit einer solchen Diät ernährten weiblichen Tiere können befruchtet werden, die Geburt bleibt aber gewöhnlich aus, indem die Embryonen frühzeitig absterben und vom mütterlichen Organismus aufgesaugt werden. Bei männlichen Ratten kommt es infolge Fehlens des E-Vitamins zur Zerstörung der Samenzellen und zum Verlust der Zeugungsfähigkeit.

H. S. Olcott und H. A. Mattill¹⁾ machen folgende Angaben über das E-Vitamin. Die wirksame Substanz wird aus Lattich oder Weizenkeimöl durch fraktionierte Krystallisation gewonnen. Das Vitamin wird durch Brom oder Kaliumpermanganat zerstört. Acetylierung, Benzoylierung, milde Oxydation mit Silbernitrat schädigen das E-Vitamin nicht. Das E-Vitamin steht in keiner Beziehung zum Xanthophyll. In ranziger Nahrung bleibt es etwa 4 Wochen lang haltbar.

I. Abelin.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Untersuchungen über die Verfälschung von Wasserzeichen hat J. Grant²⁾ veröffentlicht. Wasserzeichenfälschungen können in zwei Gruppen unterteilt werden. Die einfachere Art der Fälschung ist das Bedrucken der Banknote mit Öl, wodurch der Eindruck einer Durchsichtigkeit erzielt wird. Derartige Fälschungen können bei Bestrahlung

¹⁾ Journ. of Biol. Chem. 104, 423 (1934). — ²⁾ Analyst 59, 749 (1934).

mit Ultraviolettlicht infolge ihrer Fluorescenz erkannt werden, wobei diese nach Extraktion der Banknote mit Äther wieder verschwindet, während echte Wasserzeichen unsichtbar bleiben.

Die zweite Art der Fälschung beruht darauf, das noch etwas feuchte Papier mittels eines Gummistempels zu pressen. Gegenüber echten Wasserzeichen weisen derartige Fälschungen an den Preßstellen ein bedeutend langsames und geringeres Wasseraufnahmevermögen auf als echte Wasserzeichen. Darauf beruht folgende Methode ihrer Unterscheidung. Die Banknote wird mit einer ganz dünnen Schicht eines feinpulvrigen Gemisches von 100 g Staubzucker und 0,5 g Rhodamin 6 G bestreut und bei Beleuchtung mit Ultraviolettlicht auf eine Wasseroberfläche gelegt. Die Durchdringung des Papiers mit Wasser wird durch eine intensiv gelbe Fluorescenz des gelösten Farbstoffes erkannt. Bei echten Wasserzeichen dringt das Wasser durch diese schneller hindurch als durch das übrige Papier, bei Fälschungen durch Pressung tritt das Gegenteil ein.

H. Brückner.

Schnelle Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl.

Von

H. Lundin, J. Ellburg und H. Riehm.

Aus dem Zentrallaboratorium der A.-G. Stockholms Brauereien.

[Eingegangen am 15. April 1935.]

H. Lundin und J. Ellburg¹⁾ haben vor einigen Jahren eine Schnellmethode zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl vorgeschlagen. Die Methode hat sich für die verschiedensten Substanzen als sehr brauchbar erwiesen. Da sie aber, wie die Erfahrung gezeigt hat,

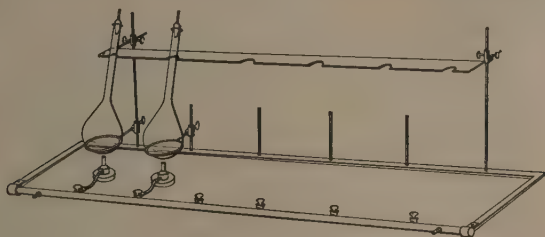


Abb. 8.

nur gute Werte ergibt, wenn die Arbeitsvorschrift genau eingehalten und die vorgeschriebene Apparatur benutzt wird²⁾, soll die Methode, unter Berücksichtigung der neuesten Ergebnisse hiermit geschildert werden.

1. Die Apparatur der Methode.

Die Apparatur zerfällt in das Aufschließungsgestell (Abb. 8) und das Destillationsgestell (Abb. 9, S. 162). Die genauen Maße gehen aus den

¹⁾ Teil 1 und 2: Svenska Bryggareföreningens Månadsblad 43, 151 (1928) und 46, 333 (1931) (schwedisch). Teil 1 Wochenschrft. f. Brauerei 46, 133 (1929); vergl. diese Ztschrft. 94, 281 (1933). — ²⁾ So haben z. B. H. Kühl und P. G. Gottschalk [Ztschrft. f. d. ges. Getreidewesen 16, 114 (1929); vergl. diese Ztschrft. 94, 281 (1933)] und F. M. Wieninger und M. Lindemann [Wochenschrft. f. Brauerei 46, 406 (1929)] Untersuchungen ausgeführt, in denen sie unsere Methode mit anderen Modifikationen verglichen haben. Da sie aber nicht genau nach unserer Methode gearbeitet haben, so sind die aus den erhaltenen Resultaten gezogenen Schlüsse nicht richtig.

Abb. 13—18 (S. 163—165) hervor. Da ein Laborant zehn Bestimmungen gut überwachen kann, ist eine Apparatur zu zehn Kolben für Massenuntersuchungen zu empfehlen. Abb. 10 zeigt ein Holzstativ, das zum Transport

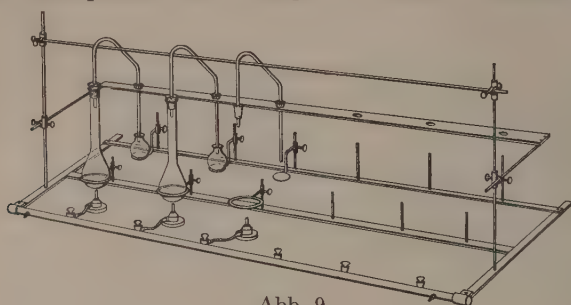


Abb. 9.

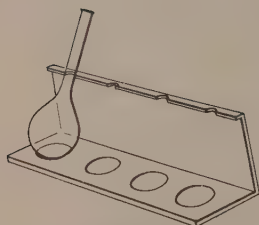


Abb. 10.

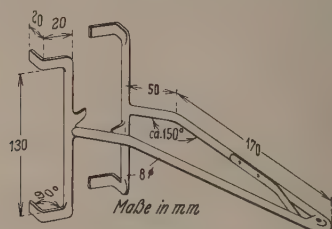


Abb. 11.

der Kolben sehr geeignet ist, Abb. 11 eine Zange zum Umschütteln der heißen Kolben. Sowohl zur Aufschließung als auch zur Destillation werden

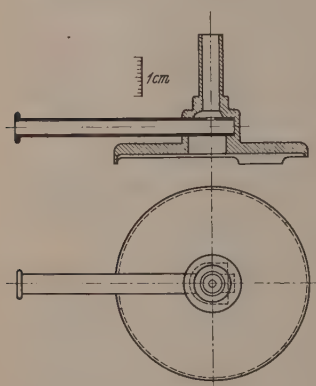


Abb. 12.

Mikrobrenner verwendet (Abb. 12). Die Öffnung für den Gasaustritt in der horizontalen Röhre des Mikrobrenners soll cylindrisch und mit einem 0,85 mm-Bohrer gebohrt sein. Man verwendet 500 ccm-Kjeldahlkolben. Bei der Destillation wird weder der traditionelle Tropfenfänger noch Kühlung angewendet. Als Vorlagen dienen 400 ccm-Stehkolben aus Jenaer Glas, deren Hals bis auf 5 cm abgenommen ist. Die Apparatur ist jetzt standardisiert und hier in Stockholm von Norstedt und Söner, Tryckerigatan 2 zu beziehen. Für weitere Auskünfte stehen wir gern zur Verfügung. (Adresse:

Ing. J. Ellburg, Zentrallaboratorium, Torkel Knutssonsgatan 2, Stockholm).

2. Beschreibung der Methode und Arbeitsvorschrift.

Abb. 13.

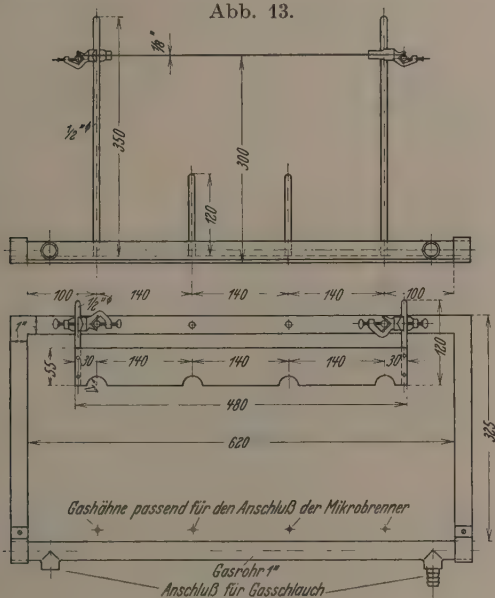


Abb. 14.

Aufschlußgestell.

Außer in der Einfachheit der Apparatur beruht ein weiterer Vorteil der Methode in der Anwendung eines Säuregemisches von 3 Teilen Schwefelsäure und 2 Teilen Phosphorsäure und von Wasserstoffperoxyd. Durch die Phosphorsäure wird die Aufschlußzeit bedeutend verringert, durch das Wasserstoffperoxyd das Schäumen verhindert und auch der Aufschluß sehr beschleunigt. Die gesamte Verbrennungszeit beträgt auch bei schwer aufschließbaren Substanzen wie Gerste, Würze, Milch u. a. nur 10—20 Minuten. Ein Laborant kann deshalb zehn vollständige Bestimmungen in etwa 60 Minuten ausführen. Es wird im folgenden eine genaue Arbeitsvorschrift angegeben:

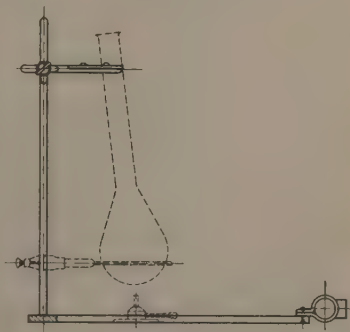


Abb. 15.

Soviel Substanz, als etwa 20 mg N entspricht, wird in einen 500 ccm-

Kjeldahlkolben¹⁾ eingewogen; in der angegebenen Reihenfolge werden folgende Substanzen zugegeben:

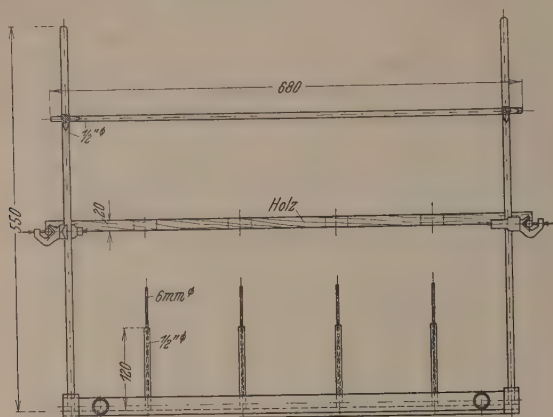


Abb. 16.

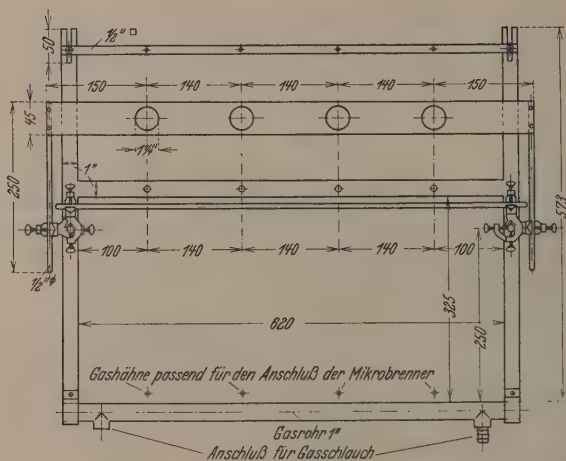


Abb. 17.
Destillationsgestell.

1) Kjeldahlkolben: Man kann Kolben aus Jenaer Glas oder auch solche aus Neutralglas, die 30—40% billiger, aber ebenso haltbar sind, benutzen. Die Kolben müssen vor jeder Verbrennung durch nicht zu vorsichtiges Aufstoßen auf der Tischplatte geprüft werden, ob der Boden noch widerstandsfähig genug ist, um eine Verbrennung auszuhalten. Da Phosphorsäure Glas löst, wird der Boden mit der Zeit dünn. Mit einem Kolben kann man aber doch 20—30 Verbrennungen ausführen.

1. 0,5 g Kupfer¹⁾,
2. 0,8 g Mercurisulfat²⁾,
3. 10–20 ccm Wasserstoffperoxydlösung³⁾ und
4. 20 ccm Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch⁴⁾.

Es wird gut umgeschüttelt, wonach das Gemisch nach kurzer Zeit zu reagieren beginnt. Wenn nach 2 Minuten diese Reaktion noch nicht

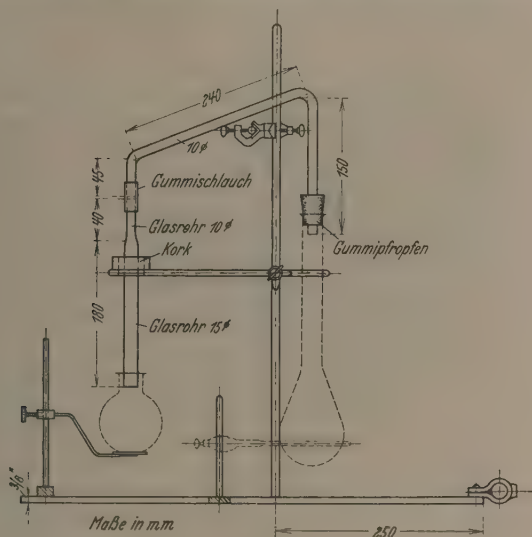


Abb. 18.

¹⁾ Kupfer: In Form von Kupferdraht, den man zu einer Spirale windet. 10 cm eines 0,8 mm-Drahtes wiegen etwa 0,5 g. — ²⁾ Mercurisulfat: Man braucht nicht 0,8 g abzuwägen, sondern kann mit einem kleinen Löffel abmessen. Enthält die zu analysierende Substanz Chlorid, so wird das Mercurisulfat erst zugesetzt, wenn das Wasser verdampft ist. Dann ist auch die Chlorwasserstoffsäure weggekocht und es kann kein Quecksilberverlust durch Sublimieren von HgCl_2 entstehen. — ³⁾ Wasserstoffperoxyd: Konzentrierte, 30%ige Lösung, die stickstofffrei sein muß. Wasserstoffperoxyd ist oft stickstoffhaltig, da man zu seiner Konservierung Harnstoff zusetzt. Laboratoriernas Kemikalielager, Stockholm, führt ein fast stickstoffreies Präparat von Merck. Bestellt man das Wasserstoffperoxyd bei Merck direkt, so muß man angeben, daß man dieselbe Ware wünscht, die er Laboratoriernas Kemikalielager, Stockholm, als stickstoffreies Präparat liefert. Die Vorratsflasche muß immer in der Kälte aufbewahrt werden, und man muß beim Einpipettieren vorsichtig sein, da Wasserstoffperoxyd die Haut stark ätzt. — ⁴⁾ Säuregemisch: 3 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. konz. Phosphorsäure. Beim Mischen gießt man die Phosphorsäure in die Schwefelsäure. Die Mischung erwärmt sich, aber nicht so stark, daß man die Mischung nicht in einer dickwandigen Flasche ausführen könnte.

eingetreten ist, muß erwärmt werden, sollte aber das Gemisch zu heftig reagieren, muß gekühlt werden. Nach Ablauf der Reaktion sollte das Gemisch grün sein, ist es aber schwarz, dann ist das ein Zeichen dafür, daß zu wenig Wasserstoffperoxyd zugesetzt worden ist. Man erhitzt nun mit voller Flamme¹⁾, wobei das Wasser wegekocht und die Lösung bald schwarz wird (bleibt sie grün, ist zuviel Wasserstoffperoxyd zugesetzt worden). Wenn die weißen Schwefelsäuredämpfe den Kolben zu füllen beginnen, wird eine Glasbirne aufgesetzt. Nach 6—10 Minuten beginnt das Gemisch wieder grün zu werden; jetzt setzt man etwa 14 g Kaliumsulfat zu und schüttelt um. Die Lösung wird bald klar grün. Von diesem Augenblick an kocht man genau 6 Minuten weiter, wobei man die Flamme soweit herabschraubt, daß die Lösung gerade noch im Sieden erhalten bleibt. Die Flamme darf in keinem Falle die Glaswand oberhalb der Lösung berühren, weil sonst Stickstoffverluste eintreten können. Es ist wichtig, daß das Kaliumsulfat nicht zu früh zugesetzt wird, da das Gemisch sonst sehr stark schäumt, wodurch der Aufschluß bedeutend verzögert wird. Nach Ablauf der 6 Minuten läßt man 5—6 Minuten abkühlen; dann setzt man vorsichtig unter Abspülung der Glasbirne etwa 180 ccm Wasser zu. Hier ist wichtig, daß das Wasser nicht zu früh oder zu spät zugesetzt wird. Wird es zu früh zugegeben, so können mit dem entweichenden Wasserdampf Verluste eintreten, wird es zu spät zugesetzt, so erstarrt die Masse und muß vor dem Laugenzusatz durch vorsichtiges Erhitzen wieder verflüssigt werden.

Man gibt nun 3—4 Siedesteine²⁾ zu und läßt vorsichtig 80 ccm 35%ige NaOH-Lösung³⁾ zufließen, so daß die schwere Lauge die blaue Lösung unterschichtet. Jetzt gibt man vorsichtig etwa 5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zu, setzt den Gummistopfen auf, schüttelt um und erhitzt mit voller Flamme. Dabei verfährt man zweckmäßig so, daß man zuerst alle Kolben mit Natronlauge und Thiosulfat beschickt, dann erst die Gummistopfen aufsetzt, umschüttelt und alle Kolben gleichzeitig erhitzt. Bei richtiger Ausführung kommt es niemals vor, daß dabei die Lösung zurücksteigt. Zuvor hat man die Vorlage mit 20,00 ccm 0,1 n-Schwefelsäure und etwa 120 ccm destilliertem Wasser gefüllt und sie so eingestellt, daß die Destillationsröhre 1 cm unter die Oberfläche der H_2SO_4 -Lösung eintaucht. Vom Beginn des Siedens an gerechnet kocht man noch 8 Minuten. Sollte

¹⁾ Mikrobrenner: Die volle Flamme soll 10—15 cm hoch sein. Zu Anfang sind die Brenner oft durch Metallspäne etwas verstopft. Die Brenner sollen etwa 1 cm unter dem Kolben stehen. — ²⁾ Am besten sind Steine von Quarz in etwa halber Erbsengröße. Die Steine können immer wieder verwendet werden, nur müssen sie trocken sein und dürfen nicht zu lange vor dem Kochen zugesetzt werden. Es ist sehr wichtig, brauchbare Steine zu haben, und es lohnt sich, Quarzsteine zu kaufen, wenn in der Gegend keine zu haben sind. — ³⁾ Man kauft fertige Natronlauge, die im Sommer 40%ig, im Winter aber höchstens 35%ig sein darf, da sonst Natriumhydroxyd auskristallisiert.

bei der Destillation starkes Schäumen eintreten, wie dies besonders bei der Untersuchung von Futtermitteln der Fall sein kann, so dämpft man das Schäumen leicht, indem man vor der Destillation einige Tropfen einer Mischung von 1 Vol. Brennöl und 10 Vol. Toluol in die Kolben gibt. Wenn die Flüssigkeit in der Vorlage anfängt zu kochen, senkt man die Vorlage, so daß die Glasröhre gerade noch in die Flüssigkeit eintaucht. Nach Ablauf der 8 Minuten läßt man die Vorlage herunter, kocht noch $\frac{1}{2}$ Minute weiter und spült die Destillationsröhre außen mit etwas Wasser ab. Man läßt die Vorlage erkalten, fügt 3 bis 4 Tropfen Mischindikator¹⁾ zu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge zurück.

Bei einiger Übung kann man die Verbrennung in vielen Fällen auch mit 10 *ccm* Säuregemisch ausführen. Dann wendet man aber nur 7 g K_2SO_4 an, nimmt mit 130 *ccm* Wasser auf und setzt bei der Destillation nur 40 *ccm* Natronlauge zu. Bei leicht aufschließbaren Substanzen braucht man als Katalysator nur Kupfer anzuwenden, setzt dann aber die doppelte Menge, also 1 g, zu. Vor der Destillation braucht man in diesem Falle kein Natriumthiosulfat zuzusetzen.

Da die verwendeten Reagenzien etwas Stickstoff enthalten können, muß man jeweils bei Bezug neuer Chemikalien eine Blindprobe anstellen. Man verfährt dabei so, daß man 1 g Saccharose (Kahlbaum, „zu kalorimetrischen Messungen“) im Kjeldahlkolben in etwas Wasser löst und dann die vorgeschriebene Menge Reagenzien zufügt. Die Verbrennung wird nach der eben geschilderten Arbeitsvorschrift ausgeführt und das gebildete Ammoniak bestimmt. Mit den von uns verwendeten Reagenzien findet man etwa 0,15 *ccm* 0,1 n- NH_3 -Lösung. Der Stickstoff rührt größtenteils aus dem Wasserstoffperoxyd her, das Spuren von schwer aufschließbaren stickstoffhaltigen Substanzen enthalten kann (siehe darüber später). Hat man schwer aufschließbare Substanzen zu untersuchen, so muß man die Blindprobe mit mehr Zucker und gegebenenfalls mehr Wasserstoffperoxyd ausführen. Die Normalität der Schwefelsäure und Natronlauge prüft man, indem man den Stickstoff in Ammoniumsulfatlösungen von bekanntem Gehalt unter Zufügen von 1 g, gegebenenfalls mehr Zucker bestimmt.

3. Versuche über die Menge des Wasserstoffperoxyds und über die Art der Einwirkung der Katalysatoren bei der Methode Lundin-Ellburg.

Früher wurde gefunden, daß beim Aufschlußprozeß keine Verdunstung von Ammoniumsulfat stattfindet, auch wenn die Aufschlußzeit

¹⁾ Mischindikator*): 0,2 g Methylrot werden in 100 *ccm* 50%igem Alkohol gelöst; die Lösung wird mit 50 *ccm* einer Methylenblaulösung gemischt, die auf 100 *ccm* 0,125 g Methylenblau und 50 *ccm* Alkohol enthält.

— *) Siehe auch S. Hähnel und B. Holmberg, Svensk kemisk Tidsskrift 67, 4 (1935). — Dort ist zwar angegeben, daß dieser Mischindikator sich nicht gut halten soll; wir haben das aber nicht bemerkt.

3 Stunden beträgt. Man muß nur dafür sorgen, daß die Wände des Kjeldahlkolbens nicht über der Flüssigkeit erhitzt werden. Außerdem zeigte es sich, daß durch das Wasserstoffperoxyd kein Ammoniumsulfat oxydiert wird, wenn man nicht mehr Wasserstoffperoxyd anwendet als zur Verbrennung der organischen Substanz nötig ist. Stickstoffverluste können jedoch eintreten, wenn zuviel Wasserstoffperoxyd angewendet wird. Ob man zuviel Wasserstoffperoxyd zugesetzt hat, erkennt man — wie schon bei der Arbeitsvorschrift gesagt ist — daran, daß die Lösung beim Kochen nicht mehr vorübergehend schwarz wird. Hier sollen die Resultate einiger Versuche geschildert werden, die zeigen, wieviel Wasserstoffperoxyd man auf eine gewisse Menge organischer Substanz nehmen und welche Katalysatoren man anwenden soll.

a) Wieviel Wasserstoffperoxyd muß man auf eine gewisse Menge organischer Substanz nehmen?

Einerseits sollten die Versuche erforschen, wieviel Wasserstoffperoxyd für eine gewisse Menge organischer Substanz angewendet werden kann, ohne daß man eine Oxydation von Ammoniumsulfat zu befürchten braucht, dann sollte aber auch geprüft werden, wieviel Wasserstoffperoxyd man mindestens anwenden muß, damit die Substanz ganz verbrennt und kein lästiges Verkohlen und Schäumen beim Kochen auftritt: Steigende Mengen Saccharose (Kahlbaum, „zu calorimetrischen Messungen“) wurden in 500 *ccm*-Kjeldahlkolben eingewogen, und mit 5–10 *ccm* Wasser zur Lösung des Zuckers versetzt; dann wurden 10, 15 bezw. 20 *ccm* Wasserstoffperoxyd, Kupfer und Mercurisulfat als Katalysator und 20 *ccm* Säuregemisch zugefügt. Es wurde nach der Arbeitsvorschrift verfahren.

Aus den ersten Versuchen geht hervor, daß bei Anwendung von 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd mindestens 0,4 g, bei 15 *ccm* Wasserstoffperoxyd 0,6 g und bei 20 *ccm* Wasserstoffperoxyd 0,8 g Saccharose anwesend sein müssen, damit die Lösung beim Kochen noch schwarz wird, man also sicher sein kann, daß keine Oxydation des Ammoniumsulfats stattfindet. Die Versuche über die Maximalmenge Zucker sind in der Tabelle I (S. 169) zusammengestellt.

Aus den Versuchen ergibt sich also, daß mit einer bestimmten Wasserstoffperoxyd-Menge eine nach oben ganz begrenzte Zuckermenge noch ohne lästiges Schäumen gekocht werden kann. So konnten mit 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd 3,5 g, mit 15 *ccm* 5 g und mit 20 *ccm* 6,5 g Saccharose gekocht werden. Wenn 0,5 g Zucker mehr vorhanden waren, war es wegen des Schäumens unmöglich, zu kochen. Um das Schäumen ganz sicher zu vermeiden, sollten auf 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd höchstens 3 g, auf 15 *ccm* 4 g und auf 20 *ccm* 5 g Saccharose kommen. Hat man einmal zu wenig H_2O_2 angewendet, so daß die Lösung beim Kochen

schäumt, ist es nicht ratsam, nachträglich H_2O_2 zuzusetzen, es ist vielmehr, wenn angängig, viel einfacher, die Analysen zu wiederholen.

Tabelle I.

Wieviel Wasserstoffperoxyd muß man auf eine bestimmte Menge organische Substanz nehmen?

Ver- such	Saccharose <i>g</i>	Wasser- stoff- peroxyd <i>ccm</i>	Minuten von Beginn des Erhitzens bis zum Zusatz von K_2SO_4	0,1 n- Ammoniak <i>ccm</i>	Bemerkungen
1	3	10	8	0,15	
2	3,5	10	15	0,21	
3	4	10	—	—	Schäumt beim Kochen und kann deshalb nicht ge- kocht werden
4	4	15	12	0,20	
5	4,5	15	18	0,20	
6	5	15	19	0,20	
7	5,5	15	—	—	Schäumt beim Kochen und kann deshalb nicht ge- kocht werden
8	5	20	13	0,20	
9	6	20	15	0,22	
10	6,5	20	19	0,22	
11	7	20	—	—	Schäumt beim Kochen und kann deshalb nicht ge- kocht werden

Die Aufschlußzeit wächst mit steigender Zuckermenge. Damit steigt auch der gefundene NH_3 -Wert, der von den Reagenzien, insbesondere von H_2O_2 herrühren muß, da die angewendete Saccharose stickstofffrei war. Wahrscheinlich enthält das Wasserstoffperoxyd sehr schwer aufschließbare, stickstoffhaltige Substanzen, die bei längerer Kochdauer teilweise aufgeschlossen werden können. Hier würde man als Blindprobe bei Anwendung von 10 *ccm* Wasserstoffperoxyd 0,15 *ccm* 0,1 n- NH_3 -Lösung und bei 15 und 20 *ccm* 0,20 *ccm* nehmen.

b) Prüfung verschiedener Katalysatoren.

Bei leicht verbrennbaren Substanzen genügt es, wie früher erwähnt, Kupfer allein als Katalysator zu wählen. Es wurde im folgenden geprüft, wieweit eine größere Menge Zucker mit Kupfer allein verbrannt werden kann. Ferner wurde das in neuerer Zeit als Katalysator vor-

geschlagene Selen¹⁾ bei der Verbrennung von Zucker nach der Methode Lundin-Ellburg geprüft. Außerdem haben wir Quecksilbersulfat allein und die verschiedenen Kombinationen der drei Elemente geprüft. Es wurden 3 g Zucker in 10 ccm Wasser gelöst, dazu wurden die angegebenen Katalysatoren, 10 ccm Wasserstoffperoxyd und 20 ccm Säuregemisch zugefügt.

Tabelle II.
Prüfung verschiedener Katalysatoren.

Versuch	Katalysatoren		Minuten von Beginn des Erhitzens bis zum Zusatz von K_2SO_4	0,1 n- Ammoniak ccm
	Art	Menge g		
1	Cu	1	15	0,20
2	HgSO ₄	0,8	11	0,18
3	Se	0,3	12	0,21
4	Cu + HgSO ₄	0,5 + 0,8	10	0,15
5	Cu + Se	0,5 + 0,15	13	0,25
6	HgSO ₄ + Se	0,8 + 0,15	12	0,23
7	Cu + HgSO ₄ + Se	0,5 + 0,8 + 0,15	9	0,21

Am besten ist also Cu + HgSO₄ als Katalysator anzuwenden, da dadurch die Kochzeit am niedrigsten und der NH₃-Gehalt am kleinsten ist. Bei Cu allein sind die Kochzeit und der NH₃-Wert höher, bei HgSO₄ allein niedriger, aber nicht so niedrig wie bei dem Gemisch Cu + HgSO₄. Selen bietet bei der Methode Lundin-Ellburg keinen Vorteil gegenüber Kupfer und Quecksilbersulfat; die Aufschlußzeit ist ja an und für sich schon sehr kurz.

4. Arbeitsvorschriften zur Stickstoffbestimmung in verschiedenen Substanzen und Kontrolle nach der Methode Andersen-Jensen²⁾.

Es wurden Arbeitsvorschriften zur Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode Lundin-Ellburg in den verschiedensten Substanzen ausgearbeitet und die damit gefundenen Stickstoffwerte mit den nach der Methode Andersen-Jensen erhaltenen verglichen. Wie aus der Tabelle II zu ersehen ist, geben beide Methoden übereinstimmende Werte, obwohl nach der letzteren Methode mindestens 3 Stunden gekocht werden muß. Die Reproduzierbarkeit der Resultate ist nach der Methode Lundin-Ellburg eher etwas besser als nach der Methode Andersen-Jensen. Es werden zweckmäßig die in der

¹⁾ M. F. Lauro, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 401 (1931); vergl. diese Ztschrft. 96, 298 (1934). Fl. E. Kurtz, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 260 (1933). L. V. Taylor jun., Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 263 (1933); ferner K. Täufel, H. Thaler und K. Starke, Angew. Chem. 48, 191 (1935). W. W. Illarionow und Nina A. Ssolowjewa, diese Ztschrft. 100, 328 (1935); 101, 254 (1935). — ²⁾ A. C. Andersen und B. Norman Jensen, diese Ztschrft. 67, 427 (1925/26).

Tabelle II (S. 170) angegebenen Mengen zur Analyse verwendet; auch soll die vorgeschriebene Aufschlußzeit eingehalten werden.

Tabelle III.

Vergleich der Methode Lundin-Ellburg mit der Andersen-Jensen-Methode.

Lundin-Ellburg: Angegebene Menge Substanz + 0,5 g Cu + 0,8 g HgSO₄ + angegebene ccm Wasserstoffperoxyd + 20 ccm Säuregemisch nach Vorschrift gekocht. Die dort angegebene Aufschlußzeit¹⁾ von 6 Minuten mußte in einigen Fällen wie angegeben erhöht werden.

Andersen-Jensen: Angegebene Menge Substanz + 1 g CuSO₄ + 0,75 g HgSO₄ + 20 ccm konz. H₂SO₄. 3–5 Stunden gekocht.

Nr.	Untersuchte Substanz	Angewendete Menge Substanz	Lundin-Ellburg-Methode				Nach Andersen-Jensen
			Wasserstoffperoxyd ccm	Aufschlußzeit Min. ¹⁾	Gesamt-Kochzeit Min.	% N	% N
1	Weizen	1 g	10	6	12	1,890	1,885
2	Gerste	1 „	10	6	12	1,368	1,358
3	Malz	1 „	10	6	12	1,315	1,305
4	Bier	20 ccm	10	6	15	53,0 ²⁾	52,7 ²⁾
5	Kongreßwürze ..	20 „	10	6	15	98,9 ²⁾	98,7 ²⁾
6	Brauereihefe ...	0,5 g	10	5	9	8,91	8,92
7	Backhefe	0,5 „	10	5	9	7,50	7,49
8	Zuckerrüben ³⁾ ..	10 „	20	6	20	0,2334	0,2327
9	Melasse ⁴⁾	1 „	10	6	15	2,238	2,249
10	Betainchlorid ..	{ 10 ccm 0,1 n ⁵⁾ }	10	6	12	{ 9,99 0,1 n }	—
11	Milch ⁶⁾	3 ccm	20	8	20	0,491	0,493
12	Baumwollsaatkuchen	0,5 g	10	6	11	6,87	6,86
13	Leinölkuchen ..	0,5 „	10	6	10	5,53	5,53
14	Leder	0,5 „	10	6	11	16,20	16,14
15	Pepton Witte	150 mg	10	10	25	14,49	14,33
16	Pyridinchlorid-Zinkchlorid ..	15,54 mg N ⁵⁾	10	30	35	15,46 mg N	—
17	Tabak	0,5 g	10	25	30	4,42	4,40

¹⁾ Kochzeit, nachdem die Lösung klar grün geworden ist. — ²⁾ mg N je 100 ccm. — ³⁾ Als gefröstes Mus in die Kolben mit 10 ccm Wasser eingespült. Von Preßsaft nimmt man 10 ccm und braucht nur 15 ccm Wasserstoffperoxyd zuzusetzen. Vom Cu(OH)₂-Filtrat nach Herzfeld können 50 ccm = 10 g Rüben ohne vorheriges Eindampfen mit den Reagenzien (15 ccm Wasserstoffperoxyd) versetzt und gekocht werden. — ⁴⁾ 10 g auf 100 ccm gelöst, davon 10 ccm. — ⁵⁾ + 1 g Saccharose. — ⁶⁾ 30 ccm auf 200 ccm verdünnt, davon 20 ccm. Vor der Destillation muß hier unbedingt Brennöl-Toluolmischung zugesetzt werden, da sonst, je nach dem Fettgehalt, möglicherweise starkes Schäumen eintreten kann.

Zusammenfassung.

Die hier geschilderte Modifikation der Kjeldahl-Methode ermöglicht es, den Stickstoffgehalt in schwer aufschließbaren Substanzen in 25–30 Minuten zu bestimmen. Mit der beschriebenen Apparatur können deshalb zehn vollständige Bestimmungen von einem Laboranten in etwa 60 Minuten ausgeführt werden. Es wird mit einer Säure aufgeschlossen, die auf 3 Vol. konz. Schwefelsäure 2 Vol. Phosphorsäure enthält. Außerdem wird Wasserstoffperoxyd angewendet. Die etwas höheren Chemikalienkosten werden durch die niedrigeren Gaskosten aufgewogen. Durch die Möglichkeit, die Arbeitskosten auf Grund der kurzen Dauer der Analyse niedrig zu halten, waren wir in der Lage, bis jetzt über 50000 Kjeldahl-Bestimmungen auszuführen. Wegen der erheblichen Zeitersparnis und der verhältnismäßig niedrigen Unkosten gestattet die Methode also sehr wohl auch größere Stickstoffuntersuchungen anzustellen.

Zur Bestimmung des Aluminiums in Konserven.

Von

J. Ch. Kotljär.

Aus der Odessaer Abteilung des zentralen wissenschaftlichen Forschungsinstituts für Konserven-, Obst- und Gemüseindustrie.

[Eingegangen am 1. April 1935.]

Im Hinblick auf die geplante Einführung von Aluminiumdosen oder innen mit Aluminium überzogener Dosen an Stelle der verzinnten ist eine rasche und genaue Methode zur Bestimmung des Aluminiums in Konserven ein Bedürfnis.

Da die älteren, auf der Wägung des als Hydroxyd ausgefallten Aluminiumoxyds beruhenden Verfahren, sowie die maßanalytischen Methoden umständlich, zeitraubend und mit manchen Fehlerquellen behaftet sind, wählte ich zur Grundlage einer für den genannten Zweck bestimmten Methode das von R. Berg¹⁾ und von Fr. L. Hahn und K. Vieweg²⁾ vorgeschlagene Oxychinolinverfahren.

Dasselbe ließ sich mit der Lösung der Konservenasche dann ohne weiteres ausführen, wenn diese kein Eisen enthielt. Ist Eisen vorhanden, so wird es mit gefällt und erhöht die Ergebnisse. Das zeigen die Werte der Tabelle I (S. 173). Bei den darin angegebenen Versuchen wurden der Asche, bezw. der bei nasser Verbrennung erzielten Lösung bekannte Mengen reinen Alauns zugesetzt.

¹⁾ Diese Ztschrft. 71, 369 (1927). — ²⁾ Diese Ztschrft. 71, 122 (1927).

Tabelle I.

Ergebnisse der direkten Aluminiumbestimmung in der Konservenasche
(unter Aluminium-Zusatz).

Verwendet wurden zur Bestimmung 50 ccm Filtrat.

Nr.	Qualitative Reaktion auf Fe	Zugefügt Aluminium mg	Gefunden Aluminium mg	Differenz mg	Konserven
Trockne Verbrennung					
1	Spuren	20	19,59	— 0,41	Makrele
2	„	13,6	14,94	+ 1,34	Kaulkopf in Tomaten
3	merkliche				
	Menge	6,0	7,18	+ 1,18	„ „ „
4	fehlt	8,33	8,28	— 0,05	Zander in eigenem Saft
5	„	6,0	5,46	— 0,54	Zander mariniert
6	vorhanden	8,0	8,58	+ 0,58	Kaulkopf in Tomaten
7	„	10,0	11,7	+ 1,7	Makrele in Tomaten
8	„	8,33	8,68	+ 0,35	Fleisch mit Erbsen
9	beträchtliche				
	Menge	10,0	11,6	+ 1,6	„ „ „
10	Spuren	8,06	8,14	+ 0,08	„ „ „
Nasse Verbrennung					
11	vorhanden	5,04	5,27	+ 0,23	Kaulkopf in Tomaten
12	„	3,78	4,31	+ 0,53	„ „ „
13	„	10,0	11,0	+ 1,0	„ „ „
14	Spuren	10,0	9,7	— 0,3	Hecht in Tomaten
15	vorhanden	6,0	6,23	+ 0,23	Makrele in Tomaten
16	„	10,0	10,4	+ 0,4	Zander in eigenem Saft
17	Spuren	5,04	5,11	+ 0,06	Fleisch mit Grütze
18	„	10,0	10,15	+ 0,15	„ „ „
19	„	8,06	8,14	+ 0,08	„ „ „

Die zur Aluminiumbestimmung verwendeten 50 ccm Lösung entsprachen in den Versuchen mit trockener Veraschung 50—60 g Konserve und in Versuchen mit nasser Verbrennung 15—20 g Konserve.

Wenn Eisen vorhanden ist, muß also eine Trennung des Eisens von dem Aluminium erfolgen.

Von den zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden schien mir diejenige, bei der ein Alkaliüberschuß zugesetzt wird und das Aluminium in Lösung bleibt, am einfachsten. Zwar ergaben Versuche, das Aluminium aus der angesäuerten Lösung mit Ammoniak auszufüllen und das gegläute Aluminiumoxyd zu wägen, zu hohe Resultate (wohl infolge der Absorption von Alkalisalz), aber mit Oxychinolin ließ sich das Aluminium in der so eisenfrei gemachten Lösung mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, wie Tabelle II (S. 174) zeigt.

Tabelle II.
Trennung des Aluminiums vom Eisen mit Hilfe von Alkali
und quantitative Aluminiumbestimmung.
Mit o-Oxychinolin (maßanalytisch)

Nr.	Aluminium- Zusatz <i>mg</i>	Eisen- Zusatz <i>mg</i>	Gefunden Aluminium <i>mg</i>	Differenz <i>mg</i>	Bemerkungen
1	10	10	10,2	+ 0,2	
2	10	20	10,3	+ 0,3	
3	10	30	10,12	+ 0,12	
4	10	20	10,24	+ 0,24	
5	10	10	10,05	+ 0,05	
6	20	10	20,04	+ 0,04	
7	20	20	20,04	+ 0,04	
8	20	30	19,87	— 0,13	
9	10	10	9,87	— 0,13	gewichtsanalyt.

Versuche diese Alkalitrennung bei der Untersuchung von mit Aluminium versetzten Konservaschen durchzuführen, ergaben, wie Tabelle III zeigt, durchweg Minderbefunde an Aluminium.

Tabelle III.
Ergebnisse der Aluminiumbestimmung in Lösungen der Konserven-
asche nach vorhergehender Behandlung mit Alkali.
Verwendet 50 ccm.

Nr.	Qualitative Reaktion auf Fe	Zugefügt Alu- minium <i>mg</i>	Gefunden Alu- minium <i>mg</i>	Differenz <i>mg</i>	Konserve	Bemerkung
1	vorhanden	5,00	3,94	— 1,06	Kaulkopf in Tomaten	Bei der Trennung durch Alkali wurden in den Versuchen Nr. 1 u. 2 die Niederschläge der Hydrate abfiltriert und gewaschen, in den Versuchen Nr. 3—8 wurde der Niederschlag nicht abfiltriert, sondern die überstehende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und das Aluminium in einem aliquoten Teil des Filtrats bestimmt.
2	fehlt	8,33	6,67	— 1,66	Zander in eigenem Saft	
3	vorhanden	8,00	5,92	— 2,08	Kaulkopf in Tomaten	
4	„	15,00	12,10	— 2,84	Kaulkopf in Tomaten	
5	„	6,25	5,1	— 1,15	Zander mariniert	
6	„	10,00	7,38	— 2,62	Fleisch mit Erbsen	
7	„	8,00	4,50	— 3,50	Fleisch mit Erbsen	
8	„	8,00	6,52	— 1,48	Fleisch mit Erbsen	

.. Tabelle III (S. 174) zeigt, daß bei Untersuchungen von Konserven- asche die Methode der Trennung des Aluminiums von Eisen zu Verlusten an Aluminium führt.

Es ist anzunehmen, daß hier Phosphorsäure und Calciumsalze der Konserven- asche (namentlich in den Fischkonserven) eine negative Rolle spielen. Aluminium liefert mit Kalk in Alkali unlösliche Stoffe (Lukjanoff). Die unter dem Einfluß von Alkali ausfallenden amorphen Phosphat- und Hydratniederschläge halten durch Adsorption eine gewisse Menge Aluminium zurück, das in den Niederschlag geht. Die Methode zur Trennung des Aluminiums von Eisen in Gegenwart von Phosphor- säure mittels Ammoniumsulfids und Weinsäure¹⁾ lieferte ebenfalls zu niedrige Werte.

Um die Hindernisse bei der richtigen Trennung und Bestimmung des Aluminiums in der Eisen, Phosphorsäure, Calcium- und Magnesiumsalze enthaltenden Konserven- asche zu beseitigen, gingen wir versuchsweise folgendermaßen vor: Zu der auf Aluminium zu untersuchenden Kon- serven- asche wird ein Überschuß von Dinatriumphosphat und Ammoniak bis zu alkalischer Reaktion gegeben. Sämtliche vorhandenen Kationen von Schwer- und Erdalkalimetallen fallen als Phosphate aus, die sich nach einiger Zeit am Boden absetzen. Der Niederschlag wird wiederholt dekantiert, gewaschen und dann mit Alkali behandelt. Das Aluminium geht als Aluminat in Lösung, die andern Phosphate und das zum Teil entstehende Eisenhydroxyd bleiben als Niederschlag zurück, der sich gut auswaschen läßt. Das Filtrat wird bis zu schwach saurer Reaktion angesäuert und das Aluminium bei Gegenwart von Natriumacetat im Überschuß durch Titrierung mit o-Oxychinolin oder bromometrisch bestimmt. Die Resultate unserer Versuche sind in Tabelle IV (S. 176) dargestellt.

Aus Tabelle IV (S. 176) geht hervor, daß das von uns verwendete Verfahren zur Trennung und Bestimmung von Aluminium durchaus annehmbare Resultate liefert, besonders, wenn man bedenkt, daß der Prüfung der Konserven auf Aluminiumgehalt nicht der Charakter einer toxikologischen Untersuchung eigen ist und Abweichungen von 2—3 *mg* in 1 *kg* Konserve keine wesentliche Rolle spielen. Bei sorgfältig aus- geführter Fällung, bei Verwendung von gut und rasch filtrierendem Papier, bei richtiger Abstumpfung sind für gewöhnlich nur minimale Abweichungen zu verzeichnen.

Da in allen vorherigen Versuchen Aluminium zur fertiggestellten Aschenlösung gegeben wurde, so führten wir zwecks abschließender Prüfung unserer Methode weitere Versuche aus, indem wir Aluminium zu den Konserven gaben und diese dann nach der Veraschung oder nassen

¹⁾ Erich Schwarz von Bergkamp, diese Ztschrft. 83, 345 (1931).

Tabelle IV.

Aluminiumbestimmung in mit Natriumphosphat behandelter Konservenasche.

Nr.	Reaktion auf Eisen	Zugefügt Aluminium	Zugefügt Eisen	Gefunden Aluminium	Differenz	Konserven
		mg	mg	mg	mg	
1	Vorhanden	3,33	—	2,89	— 0,44	Fischkonserven:
2	„	4,33	—	4,01	— 0,32	Zander in eigenem Saft
3	„	5,00	—	4,57	— 0,43	Makrele in Tomaten
4	„	10,00	10,00	9,69	— 0,31	Zander in weißer Marinade
5	„	8,00	—	7,80	— 0,2	„ „ „
6	„	12,00	70,00	11,93	— 0,07	Kaulkopf in Tomaten
7	Beträchtliche Mengen	15,00	10,00	14,90	— 0,10	„ „ „
8	„	12,00	—	11,76	— 0,24	Makrele in Tomaten
9	„	10,00	—	9,36	— 0,64	„ „ „
10	„	10,00	10,00	9,59	— 0,41	Kaulkopf in Tomaten
11	„	8,00	—	7,68	— 0,32	„ „ „
12	„	10,00	—	9,64	— 0,36	Gemüse- konserven:
13	„	10,00	—	9,68	— 0,32	Pfeffer farciert
14	„	10,00	—	10,03	+ 0,03	„ „
15	„	10,00	—	9,99	— 0,01	„ „
16	„	10,00	—	9,64	— 0,36	Spinat
17	„	10,00	—	9,54	— 0,46	„
18	„	10,00	—	9,85	— 0,15	„
19	„	10,00	—	9,72	— 0,28	„

Verbrennung untersuchten. Nachstehende Tabelle V (S. 177) enthält die Ergebnisse der Untersuchung von Fisch- und Gemüsekonserven mit verschiedenem Aluminiumgehalt.

Da die Veraschung im Muffelofen ohne Aluminiumverluste verläuft und rascher und einfacher durchzuführen ist als die nasse Verbrennung, so ist sie vorzuziehen.

Auf Grund der Vorversuche gebe ich folgende

Arbeitsvorschrift

50—100 g Einwäge der zu untersuchenden Konserve werden zwecks

Entwässerung auf einem Wasserbad etwas getrocknet, dann in einen geräumigen Porzellantiegel mit glatter unversehrter Glasur gebracht. Den Tiegel stellt man auf ein Sandbad, verkohlt vorsichtig und bringt ihn in den Muffelofen, nahe an die Öffnung, die unverschlossen bleibt. Unter diesen Bedingungen geht das Veraschen der Konserve bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vor sich, und ein Verlust an Aluminium durch Verflüchtigung ist ausgeschlossen. Je nach der Menge und dem Charakter der Salze verläuft die Verbrennung rascher oder langsamer.

Tabelle V.

Ergebnisse der Bestimmung von Aluminium in Konserven mit vor der Verbrennung zugesetztem Aluminium.

Nr.	Qualitative Reaktion auf Eisen	Zugefügt Alu- minium mg	Gefunden Alu- minium mg	Diffe- renz mg	Konserven	Be- merkung
1	Spuren	6,72	6,44	— 0,28	Kaulkopf in Tomaten	
2	„	6,72	6,38	— 0,34	„ „ „	
3	Vorhanden	5,04	4,73	— 0,31	„ „ „	
4	„	5,04	4,81	— 0,23	„ „ „	
5	„	19,15	18,90	— 0,25	„ „ „	
6	„	19,15	18,85	— 0,30	„ „ „	
7	Spuren	19,15	18,89	— 0,26	Baklaschanenbrei	
8	„	19,15	18,83	— 0,32	„	
9	„	19,15	18,92	— 0,23	Baklaschane sautes	
10	„	19,15	18,60	— 0,55	Pfeffer farciert	
11	„	19,15	18,45	— 0,70	„ „	
12	Beträchtliche Menge	5,04	4,67	— 0,37	Kaulkopf in Tomaten	Nasse Ver- brennung
13	„	5,04	4,73	— 0,31	„ „ „	
14	Spuren	3,78	3,59	— 0,19	„ „ „	
15	„	3,78	3,82	+ 0,04	„ „ „	

Die Asche wird mit 20–30 ccm Salzsäure behandelt, auf ein kochendes Wasserbad gestellt, häufig mit einem Glasstäbchen gerührt und von Zeit zu Zeit in kleinen Mengen mit 3%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach 30 Minuten langem Stehenlassen auf dem Wasserbad bringt man den Tiegelinhalt in ein 100–150 ccm fassendes Becherglas, bedeckt dieses mit einem Uhrglas und filtriert. Das Filter mit dem ungelösten Rückstand wird sorgfältig ausgewaschen. Bei nasser Verbrennung wird die Lösung der nach Zerstörung mit Salpeter- und Schwefelsäure entstandenen schwefelsauren Salze verdünnt. Zu dem nach einem der erwähnten Verfahren erhaltenen Filtrat gibt man 10 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung, erhitzt auf 50–60°, gießt unter häufigem und energischem Schütteln tropfenweise Ammoniak bis zu alkalischer Reaktion

hinzu und läßt stehen, bis sich ein Niederschlag am Boden des Glases absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wird vorsichtig so durch ein Filter abgegossen, daß der Niederschlag im Glase bleibt. In derselben Weise wird der Niederschlag 2—3mal unter jeweiliger Verwendung von 30 bis 40 *ccm* Wasser dekantiert. Es ist wichtig, den Überschuß der während der Abstumpfung des Ammoniaks entstehenden Ammoniumsalze durch Auswaschen zu entfernen. Zu den im Glase gebliebenen Phosphaten setzt man 10 *ccm* 4 n-Natronlauge zu, die auf Aluminiumgehalt geprüft werden muß, erhitzt gelinde und rührt mit einem Stäbchen, um das Aluminiumphosphat restlos in Lösung zu bringen. Es ist durchaus nicht zu empfehlen, die Lösung zum Sieden zu bringen, weil sich dabei eine beträchtliche Menge Kieselsäure aus dem Glase in der Lauge auflösen kann. Aus demselben Grunde ist es ratsam, jeweils möglichst frisch hergestellte Natronlauge zu gebrauchen, da diese nach einigem Verweilen in einem Glasgefäß stets mehr oder weniger erhebliche Mengen von Kieselsäure enthält, deren Anwesenheit bei der Abstumpfung der Aluminatlösung große Schwierigkeiten bereitet, da die entstehende Trübung, bezw. der Kieselsäureniederschlag in Salzsäure nicht löslich ist. Die alkalische Aluminiumlösung wird mit Wasser verdünnt und durch dasselbe Filter gegossen, durch das der erste Phosphatniederschlag dekantiert worden ist, um mit dem Laugenüberschuß den Anteil von phosphorsaurem Aluminium aufzulösen, der bei der Dekantierung etwa auf das Filter gebracht wurde.

Der Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren der Aluminatlösung wiederholt mit einer geringen Menge Wassergewaschen, bis die Waschflüssigkeit gegen Lackmus neutral reagiert. Es ist vorteilhaft, das Filtrieren unter Absaugen durchzuführen. Die Aluminatlösung, deren Volumen nicht mehr als 200—250 *ccm* betragen darf, neutralisiert man bis zum Auftreten einer schwachen, beim Umrühren nicht verschwindenden Trübung. Letztere wird in 1—2 Tropfen stark verdünnter Salzsäure gelöst. Zu der auf diese Weise erhaltenen neutralen oder sehr schwach sauren Lösung gibt man in der Kälte unter starkem Schütteln 2½%ige Oxinlösung tropfenweise hinzu. Fällt der Niederschlag nicht sofort aus, so setzt man in kleinen Gaben 2 n-Natrium-, bezw. Ammoniumacetatlösung ebenfalls unter Schütteln bis zur Bildung eines Niederschlags zu. Dann wird langsam bis zum Sieden erhitzt und wieder unter lebhaftem Umrühren 2 n-Natrium-, bezw. Ammoniumacetatlösung tropfenweise zugegeben. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag stellt man für 10 Minuten auf ein siedendes Wasserbad, worauf der Niederschlag grobkrystallinisch wird und sich am Boden des Kolbens ansammelt. Die Flüssigkeit wird etwas abgekühlt, filtriert, der Niederschlag einigemal womöglich mit geringen Mengen von heißem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit ganz farblos wird. Den gewaschenen Niederschlag löst man auf dem Filter mit 20—30 *ccm* heißer

• 4 n-Salzsäurelösung und fängt das Filtrat in demselben Kolben auf, in dem man absitzen ließ, wobei man die Wandung des Kolbens mit heißer Säure spült, um die an den Wänden und dem Boden des Kolbens haftenden Niederschlagsanteile in Lösung zu bringen. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 2–3 Tropfen 1%iger Indigocarminlösung und fügt dann titrierte Bromat-Bromidlösung tropfenweise bis zum Umschlag der Färbung des Indikators von Grün in Grünlichgelb und dann in Gelb zu. Es ist empfehlenswert, zur Kontrolle 1–2 Tropfen der Indikatorlösung hinzuzufügen, um sich zu vergewissern, daß der Farbumschlag nicht vor der Beendigung der Bromierung des o-Oxychinolins aufgetreten ist, was in der Regel vorkommt, wenn die Bromat-Bromidlösung sehr rasch zugegeben wird. In diesen Fällen kann neben der Bromierungsreaktion des Oxins auch eine teilweise Zerstörung des Indikators vor sich gehen. Bleibt die Grünfärbung nach dem zweiten Zusatz von Indigocarmin bestehen, so gibt man weiter Bromat-Bromid zu bis zum vollständigen Übergang der Färbung in Gelb, fügt noch 2 ccm Bromat-Bromidlösung zu, läßt 2–3 Minuten stehen, gibt 0,5–1 g Jodkalium zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat, wobei letzteres unter lebhaftem Umrühren tropfenweise zugegossen wird. Gegen Ende der Titrierung gibt man Stärke zu.

Hierbei ist folgendes zu beachten:

- a) Hinreichend starke KBr-Konzentration.
- b) Nach dem Jodkaliumzusatz darf die Zurücktiterung des freigemachten Jods mit Thiosulfat nicht verzögert werden.
- c) Die konz. Säure muß 2 n im Verhältnis zu dem Volumen der zu titrierenden Flüssigkeit sein.
- d) Zu vermeiden ist ein großer Überschuß von Bromat-Bromid, da sich sonst das Jod-Dibromid des Oxychinolins bildet, das die Titration mit Thiosulfat sehr erschwert. Bei der Auflösung des Niederschlags (Aluminiumoxyehinolat) in Salzsäure scheidet sich freies Oxychinolin aus, das unter dem Einfluß der Bromat-Bromidlösung bromiert wird. Die Kubikzentimeterzahl dieser Lösung, die mit Oxin bei der bromometrischen Titrierung in Verbindung getreten ist, ergibt, multipliziert mit 0,285 bei 0,1 n- und mit 0,45 bei 0,2 n-Bromat-Bromidlösung die Zahl der Milligramme Aluminium in dem zu titrierenden Lösungsvolumen.

Wir haben die maßanalytische Methode gewählt, weil sie an Genauigkeit der gewichtsanalytischen (Oxin-)Methode nicht nachsteht und ohne Trennung von SiO_2 und PO_4''' , die bei der gewichtsanalytischen Methode störend wirken, ausführbar ist.

Herstellung der Reagenzien.

2½%ige Oxinlösung.

2,5 g Oxin werden in einem Mörser mit 6 ccm schwach erhitztem Eisessig verrieben. Die breiartige Masse wird mit 40–50 ccm heißem

(60—70°) Wasser bearbeitet. Zu dem erhaltenen klaren Filtrat gibt man tropfenweise Ammoniak bis zum Auftreten einer Trübung, die beim Umrühren nicht verschwindet. Man läßt die Lösung stehen, filtriert dann den Niederschlag ab und bringt mit Wasser auf 100 *ccm*.

Bromat-Bromidlösung.

Je nach der Menge Aluminium in der zu untersuchenden Lösung wird entweder eine 0,1 n-, oder eine 0,2 n-Lösung bereitet.

Zur Herstellung einer 0,1 n-Lösung wird die Einwage von 2,8231 *g* durch Umkrystallisieren gereinigtem Kaliumbromat und 40 *g* Kaliumbromid in Wasser gelöst und auf 1 *l* gebracht. Zur Herstellung der 0,2 n-Lösung wird die doppelte Menge KBrO_3 abgewogen. Die Lösung ist in einem Gefäß aus dunklem Glas aufzubewahren. Zwecks Isolierung von der Außenluft wird das Gefäß mit einem anderen verbunden, das konz. KBrO_3 -Lösung + 1 *ccm* starker Alkalilauge enthält.

Nach unsern Beobachtungen ist es zweckmäßiger, Bromatlösung ohne Bromid herzustellen und letzteres der Lösung unmittelbar, ehe man KBrO_3 -Lösung zugießt, zuzusetzen. Der Titer der KBrO_3 -Lösung wird mit Thiosulfat gestellt.

Indigocarmin.

Hergestellt wird eine 1%ige wäßrige Lösung.

Zusammenfassung.

1. Die von uns hier in Vorschlag gebrachten Methoden zur Bestimmung von Aluminium in Konserven mittels o-Oxychinolins zur Trennung des Aluminiums von Eisen durch Überführung in Phosphate und Auflösung des Aluminiumphosphats mit Alkali liefern durchaus brauchbare Resultate, wobei sie sich den andern Methoden gegenüber durch außerordentlich einfache und schnelle Ausführbarkeit auszeichnen.

2. Ist Eisen in den Konserven nicht vorhanden, so kann die Bestimmung mit Oxin ohne Isolierung des Aluminiums vorgenommen werden, was die Anzahl der Operationen und die Untersuchungsdauer noch mehr herabsetzt.

3. In bezug auf die Versuchsdauer ist festgestellt worden, daß die Bestimmung von Aluminium in der Konservenasche mit der von uns ausgearbeiteten Methode in Gegenwart von Eisen höchstens 3, bei Abwesenheit von Eisen höchstens 1 Stunde erfordert, während bei Anwendung der älteren, im Schrifttum angegebenen Verfahren 2 bis 3 Arbeitstage dazu nötig sind.

Den Laborantinnen Frä. Lida Goldenberg und Frä. O. Rasron spreche ich meinen Dank für ihre Hilfe bei der Ausführung des analytischen Teiles dieser Arbeit aus.

Zur Frage der Bestimmung kleiner Vanadiummengen in Uranpräparaten.

Von

N. I. Tscherwjakow und E. A. Ostroumow.

[Eingegangen am 2. Mai 1935.]

Die vorliegende Untersuchung galt der Ausarbeitung einer befriedigend genauen Schnellmethode zur Bestimmung geringer Vanadiummengen in Uranpräparaten. Da aber die betriebsmäßig erzeugten Salze in der Regel durch Eisen verunreinigt sind, war es zweckmäßig, den störenden Einfluß des letzteren auf die analytische Bestimmung auszuschalten.

Soweit es sich dabei um eine Bestimmung kleiner Mengen von 0,01–0,001% handelt, schien es am vorteilhaftesten, zur Lösung dieser Aufgabe eine colorimetrische Methode heranzuziehen.

Fast sämtliche, zur Zeit vorgeschlagene Methoden beruhen auf einer Farbreaktion von Vanadiumsalzen mit Wasserstoffsuperoxyd oder Strychninsulfat. Die Bestimmung von Vanadium mittels Wasserstoffsuperoxyds ist in den Arbeiten von P. Slavik¹⁾ und J. A. Picard²⁾ zu finden. H. Mennicke³⁾ hält diese Methoden zur Ausführung von Schnellanalysen für empfehlenswert. Nach dem Verfahren von A. W. Gregory⁴⁾ erfolgt die Bestimmung von V_2O_5 mittels Strychninsulfats, welches eine Violettfärbung hervorruft, die allmählich in Orange umschlägt.

Diese Methode findet aber bei Mennicke keine Anerkennung.

Die von uns vorgeschlagene colorimetrische Methode zur Bestimmung von Vanadium beruht auf einer Beobachtung von Prof. Tscherwjakow (1927), welcher festgestellt hat, daß das salzsaure Dimethyl-para-phenyldiamin mit den Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums in schwach saurer Lösung eine Rotfärbung gibt. Eisensalze und andere Oxydationsmittel üben dabei einen störenden Einfluß aus, da sie eine ähnliche Farbreaktion hervorrufen, die Anwesenheit von Uran ist dagegen ohne Einfluß, da dasselbe mit Dimethyl-para-phenyldiamin keine Färbung gibt.

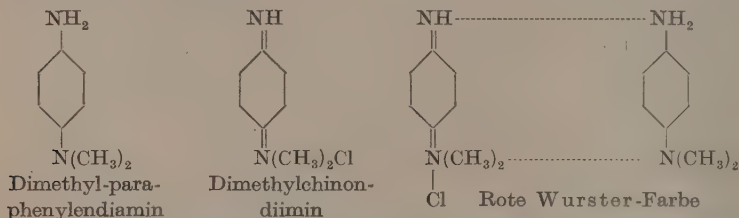
Bei der Reaktion mit Dimethyl-para-phenyldiamin verursachen die Salze des fünfwertigen Vanadiums, zufolge ihrer Oxydationswirkung, die Bildung der roten Wursterfarbe von chinoider Struktur. Wie

¹⁾ Chem. Ztg. **34**, 648 (1910); **36**, 171 (1912); vergl. diese Ztschrft. **51**, 256 (1912); **61**, 242 (1922). — ²⁾ Chem. World **2**, 314 (1914). — ³⁾ Die quantitativen Untersuchungsmethoden des Molybdäns, Vanadiums und Wolframs, sowie deren Erze, Stähle, Legierungen und Verbindungen (1913). — ⁴⁾ Chem. News **100**, 221 (1909); vergl. diese Ztschrft. **51**, 249 (1912).

R. Willstätter¹⁾ festgestellt hat, besitzt aber die rote Wursterfarbe keine vollkommen chinoide Struktur, wie das früher angenommen wurde, sondern vielmehr eine semichinoide, bzw. merichinoide. Vollkommen chinoide Struktur hat dagegen das Chinondiimin, gleichfalls ein Derivat des Dimethyl-para-phenylendiamins, das von hellgelber Farbe ist. Demgemäß zeigen diese Untersuchungen, daß die rote Wursterfarbe ein Produkt unvollständiger Oxydation von Dimethyl-para-phenylendiamin darstellt, welches bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln entsteht, deren Menge einem Wasserstoffatom äquivalent sein muß. Bei fortschreitender Oxydation schlägt die Farbe in Gelb um und es resultiert das Chinondiimin.

Die Entstehung von Farbstoffen ist nur im Falle einer Kuppelung von Benzol- und Chinonkernen möglich und wird durch eine Molekularverbindung von Stoffen verschiedener Oxydationsstufen bedingt.

Nach Willstätter ist diese Reaktion durch Bindung mittels Partialvalenzen zu erklären.



Um die Brauchbarkeit der Dimethyl-para-phenylendiamin-Reaktion zur colorimetrischen Bestimmung von V_2O_5 zu prüfen, wurden zuerst Versuche in Gegenwart von Uransalzen ausgeführt. Zu diesem Zweck wurden eine Ammoniumvanadatlösung, die 0,00016 g V_2O_5 je *ccm* enthielt, eine Uranylchloridlösung von 0,2 g U_3O_8 je 5 *ccm* und eine 1%ige wäßrige Lösung von Dimethyl-para-phenylendiaminhydrochlorid, bzw. -sulfat hergestellt²⁾.

Da aber bei der Reaktion von V_2O_5 mit Dimethyl-para-phenylendiamin in schwach saurer Lösung die Färbung nicht beständig bleibt, sondern von Rot in Violett umschlägt und allmählich verbleicht, kann die Lösung zur colometrischen Bestimmung nicht ohne weiteres gebraucht werden. Es wurde aber von uns festgestellt, daß in Gegenwart von einem vier- oder mehrfachen Volumen Alkohol diese Reaktion zu einer voll-

¹⁾ R. Willstätter und J. Piccard, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **41**, 1458, 1465 (1908). — ²⁾ Letztere Lösung ist nicht stabil, da sie sich leicht oxydiert und sich rot färbt. Daher ist es am besten, diese Lösung unmittelbar vor dem Gebrauch zu bereiten. Rosa gefärbte Lösungen können ohne weiteres gebraucht werden, da bei der starken Verdünnung des Reagenses im colorimetrischen Gefäß diese Farbe ohne Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ist.

ständig stabilen Färbung führt, welche eine einwandfreie colorimetrische Titration ermöglicht.

Die Versuche wurden in einfachen colorimetrischen Gefäßen mit Glasstopfen durchgeführt. In den ersten Cylinder wurde eine bestimmte Menge V_2O_5 -Lösung pipettiert, mit 2 Tropfen Salzsäure (D 1,12) angesäuert, mit einer gewissen Menge Uranylchloridlösung versetzt und mit dem vierfachen Volumen Alkohol verdünnt. Der zweite Cylinder wurde mit denselben Reagenzien und in denselben Raummengen beschickt, die V_2O_5 -Lösung wurde aber durch ein gleiches Volumen destilliertes Wasser ersetzt. Nach Vermischen und Zugabe von je 1 *ccm* Dimethyl-para-phenylen-diaminlösung wurden die Cylinder kräftig geschüttelt. Das Reaktionsgemisch des ersten Cylinders nahm dabei eine Rotfärbung an, deren Intensität von der angewendeten V_2O_5 -Menge abhängig war. Der Inhalt des zweiten Cylinders wurde sodann mit einer bestimmten V_2O_5 -Lösung bis zur gleichen Farbentönung titriert.

Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Versuch Nr.	Angewendete Menge U_3O_8 <i>g</i>	Angewendete Menge V_2O_5 <i>g</i>	Gefunden V_2O_5 <i>g</i>	Differenz <i>g</i>
1	0,2	0,00016	0,00015	— 0,00001
2	0,2	0,00008	0,00008	0
3	0,2	0,00024	0,00023	— 0,00001
4	0,2	0,00025	0,00024	— 0,00001
5	0,2	0,00029	0,00030	+ 0,00001
6	0,2	0,00018	0,00017	— 0,00001

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, zeigen die Resultate der einzelnen Versuche befriedigende Übereinstimmung.

Weitere Bestimmungen wurden in Gegenwart von Ferrisalzen durchgeführt, wozu eine $FeCl_3$ -Lösung hergestellt wurde, die 0,00025 *g* Fe_2O_3 je *ccm* entsprach. Wie schon erwähnt wurde, gibt $FeCl_3$ bei Zusatz von Dimethyl-para-phenylen-diamin die gleiche Färbung wie V_2O_5 . Im Gegensatz dazu geben $V_2O_4SO_4$ - sowie auch $FeCl_2$ -Lösungen mit diesem Reagens keine Färbung. Die von uns angestellten Versuche, die Reaktion in Gegenwart von Ammoniumacetat in wäßriger alkoholischer oder schwach essigsaurer Lösung durchzuführen, schlugen aber fehl. Obwohl das Ammoniumacetat durch komplexe Bindung mit Eisensalzen diese Farb-reaktion teilweise unterdrückt, wirkt es gleichzeitig auch auf die Reaktion mit V_2O_5 , indem die rote Färbung in Violett umschlägt und in kurzer Zeit ganz verschwindet.

Bei einer Vorbehandlung mit KCN zwecks Überführung des Ferri-Ions in $K_4Fe(CN)_6$ gibt die Versuchslösung, nach Ansäuern und Austreiben von HCN, keine Färbung mit Dimethyl-para-phenylendiamin mehr, weil das Vanadium, anscheinend durch Komplexbildung der Reaktion gleichfalls entzogen wird.

Es sei bemerkt, daß ein stärkeres Ansäuern für die Farbreaktion von V_2O_5 (bezw. $FeCl_3$) mit Dimethyl-para-phenylendiamin ungünstig ist. Geringe Konzentrationen von Schwefelsäure bleiben ohne Einfluß, stärkere dagegen machen die Färbung unstabil; Phosphorsäure zerstört leicht die von $FeCl_3$ hervorgerufene Färbung, verhindert aber gleichzeitig die Farbreaktion mit V_2O_5 .

Da auf diesem einfachen Wege keine Resultate erzielt werden, mußten andere Trennungsmethoden herangezogen werden, die es erlaubten, das Ferri-Ion durch Komplexbindung der Reaktion zu entziehen.

Wie bekannt, besitzen die Phosphorsäureester mehrwertiger Alkohole die Eigenschaft, eine Reihe von Komplexverbindungen zu bilden. Da diese Verbindungen Säurecharakter haben, ist zu erwarten, daß stärkere Basen, im Vergleich mit schwachen, zu beständigeren Komplexen führen. Demgemäß muß die Fe-Komplexverbindung dieser Ester stabiler als die des schwach basischen Vanadiums sein und die Farbreaktion des letzteren nicht beeinflussen.

Die Versuche, V_2O_5 auf colorimetrischem Wege in Gegenwart von Glycerin und Phosphorsäure in schwach saurer alkoholischer Lösung zu bestimmen, haben diese Voraussetzung völlig bestätigt. Unter den genannten Versuchsbedingungen entstehen Phosphorsäure-Glycerinverbindungen, vermutlich eine Reihe verschiedener Ester, welche mit dem Eisen stabile Komplexe bilden. Letztere reagieren mit der Dimethyl-para-phenylendiaminlösung nicht. V_2O_5 ist zu derartigen Komplexbindungen nicht fähig, gegebenenfalls gibt es so unbeständige Komplexe, daß dieser Umstand auf den Reaktionsverlauf ohne Einfluß bleibt. Uransalze stören auch in diesem Falle nicht.

Die Resultate der Vanadiumbestimmungen in Gegenwart von Eisen- und Uransalzen sind in Tabelle II (S. 185) zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle II (S. 185) zu ersehen ist, gibt die Methode einwandfreie Werte. Des weiteren wurde die Anwendbarkeit der neuen Methode auf Uranpräparate, UO_2Cl_2 geprüft.

In einem Versuch wurden Vanadium und Eisen mit Kupferron gefällt und durch Glühen in V_2O_5 , bezw. Fe_2O_3 übergeführt. Das Gemisch wurde sodann mit Soda geschmolzen, ausgelaugt und filtriert; nach dem Ansäuern wurde das Vanadium in Gegenwart von Dimethyl-para-phenylendiamin colorimetrisch bestimmt. In einer Parallelprobe wurde der Vanadiumgehalt nach der neuen Methode unmittelbar ermittelt. Im

ersten Versuch erhielten wir 0,00048 g, im zweiten 0,00047 g V_2O_5 . Somit unterliegt die Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode keinem Zweifel.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Angewendete Menge von			Gefunden	Differenz g
	U_3O_8 g	Fe_2O_3 g	V_2O_5 g	V_2O_5 g	
1	0,2	0,00012	0,00016	0,00016	0
2	0,2	0,00012	0,00016	0,00015	— 0,00001
3	0,2	0,00025	0,00008	0,00006	— 0,00002
4	0,2	0,00025	0,00008	0,00007	— 0,00001
5	0,2	0,00025	0,00024	0,00023	— 0,00001
6	0,2	0,00025	0,00016	0,00015	— 0,00001
7	0,2	0,00012	0,00016	0,00016	0
8	0,2	0,00025	0,00016	0,00016	0
9	0,2	0,00012	0,00008	0,00007	— 0,00001
10	0,25	0,00012	0,00027	0,00026	— 0,00001
11	0,25	0,00025	0,00026	0,00023	— 0,00003
12	0,25	0,00025	0,00022	0,00021	— 0,00001
13	0,25	0,00012	0,00019	0,00018	— 0,00001
14	0,25	0,00050	0,00027	0,00026	— 0,00001
15	0,50	0,00100	0,00026	0,00027	+ 0,00001
16	0,50	0,00100	0,00027	0,00029	+ 0,00002
17	0,50	0,00100	0,00024	0,00023	— 0,00001

Für die Bestimmung von Vanadium nach unserem Verfahren ist folgender Arbeitsgang maßgebend.

Die Einwage von Uranylsulfat, bezw. -chlorid von 0,2—0,5 g wird in möglichst wenig Wasser gelöst und quantitativ in das Colorimetergefäß übertragen. Wenn das Uran in Form von Nitrat oder Acetat vorliegt, muß es zuvor in das Chlorid übergeführt werden. Der Vergleichscyliner wird mit Wasser beschickt; dazu wird so viel UO_2Cl_2 hinzugegeben, daß die gelbe Farbtönung in beiden Cylindern ungefähr gleich wird. Zu diesem Zweck gebraucht man eine Lösung von chemisch reinem Uranylchlorid, die 0,5 g U_3O_8 je *ccm* entspricht. Beide Lösungen werden mit 5—6 Tropfen Salzsäure (1:1) angesäuert, mit 0,5 *ccm* Phosphorsäure versetzt und mit dem vier- oder mehrfachen Volumen Alkohol verdünnt. Es ist dabei zu beachten, daß die Lösung vor der Verdünnung mit Alkohol ein Volumen von 10 *ccm* nicht überschreitet.

Als dann werden 3—4 *ccm* Glycerin hinzugefügt und die Cylinder gut geschüttelt. Falls eine Trübung der Lösung eintritt, wird sie durch vorsichtige Zugabe von verdünnter Salzsäure beseitigt. Dabei muß aber auch in das andere Gefäß ebensoviel Salzsäure gegeben werden, denn die Acidität beider Lösungen soll gleich bleiben.

Zuletzt fügt man in die Cylinder je 1 ccm 0,5%iger Lösung von Dimethyl-para-phenylendiaminsulfat oder -hydrochlorid hinzu und vermischt ihren Inhalt durch vorsichtiges Umschwenken während 30 Sekunden. Die Versuchslösung nimmt dabei eine Rotfärbung an, deren Intensität dem Vanadiumgehalt proportional ist. Eine etwa auftretende leichte Färbung der Vergleichslösung ist auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Bedeutung.

Sodann wird die Vergleichslösung mit einer bestimmten V_2O_5 -Lösung titriert, bis eine gleiche Färbung mit dem Versuchsgemisch erzielt wird. Darauf wird die Lösung 4 Minuten lang stehen gelassen und, falls teilweise Entfärbung auftritt, vorsichtig nachtitriert.

Die beschriebene Methode wurde mehrmals nachgeprüft und gab stets einwandfreie Werte, nicht nur bei der Analyse verschiedener Uranpräparate, sondern auch bei Untersuchung von anderen Objekten, die geringe Mengen Vanadium enthielten.

Bei hohem Gehalt der Präparate an Eisen muß dieses zuerst durch Schmelzen mit Soda entfernt werden.

Gravimetrische Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure mit besonderer Berücksichtigung des Anästhesins und Novocains in Gegenwart von Fremdsubstanzen.

Von

E. Schulek und I. Floderer.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königl. Ungar. Staatlichen Hygienischen Instituts, Budapest.

[Eingegangen am 6. Mai 1935.]

Viele Esterderivate der p-Aminobenzoesäure sind bekannte und arzneilich oft verwendete Lokalanästhetica. Novocain, Tutocain, Anästhesin usw., die zu dieser Gruppe gehören, sind oft die wichtigsten Bestandteile arzneilicher Zubereitungen. Diese Esterverbindungen sind leicht verseifbar, sie können als Injektionspräparate nur mit größter Vorsicht sterilisiert werden, da sie schon durch das von minderwertigem Ampullenglas abgegebene Alkali leicht verseift werden. Die genaue Bestimmung dieser Verbindungen ist daher von gewissem Interesse.

Die bekannten und gebräuchlicheren Bestimmungsverfahren können in drei Gruppen eingeteilt werden.

1. Diejenigen Esterderivate der p-Aminobenzoesäure, welche auch in der Seitenkette eine Amidogruppe enthalten, sind gut titrierbare zweisäurige Basen (Novocain, Tutocain). Das Titrieren erfolgt aber nur bis zum basischen Salz.

2. Etliche dieser Verbindungen wie das Anästhesin und Novocain können auch bromometrisch bestimmt werden. So läßt eine Vorschrift des bekannten Werkes „Official and Tentative Methods of Analysis“¹⁾ das Novocain nach vorhergehender Verseifung unter Verwendung großer Flüssigkeitsmengen nach der bekannten Bromat-Bromid-Methode bestimmen. Nach J. Fijalkow und M. Jampolska²⁾ kann die Bromierung nur in stark salzsaurer Lösung vorgenommen werden. Das überschüssige Brom wird nach ihrer Vorschrift mit Natriumarsenit gebunden, dessen Überschuß mit Bromatlösung gemessen wird. Die Anwendung des gewöhnlichen jodometrischen Zurückmessens ist nach ihnen unzulässig, da sich bei der Novocainbestimmung eine harzige Masse abscheidet, wodurch die Werte ungenau werden. Nach unseren Versuchen kann das Anästhesin nach Koppeschaar mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden. W. Hoffmann³⁾ bestätigt zwar die Angaben von Fijalkow und Jampolska, weist aber mit Recht darauf hin, daß das Verfahren wegen der großen Zahl fast immer vorhandener anderer bromierbarer Verbindungen nur eine beschränkte Anwendungsmöglichkeit besitzt.

3. Es ist endlich eine Bestimmungsmethode für die p-Aminobenzoesäurederivate in der Azofarbstoffbildung vorhanden. W. Eißner⁴⁾ bestimmt das Novocain und Anästhesin colorimetrisch, indem er die zu untersuchende Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und unter Eiskühlung diazotiert. Die auf Zugabe von Natronlauge und alkalischer β -Naphthol-lösung entstandene Farbe vergleicht er mit einer auf gleiche Weise hergestellten Standardfarbe. P. Cheramy⁵⁾ benutzt anstatt der β -Naphthol-lösung sulfogujakolsaures Kalium in Na_2CO_3 -haltiger Lösung, da letzteres mit Orthoform oder p-Aminobenzoesäure keinen Farbstoff liefert.

E. R. Riegel und J. F. Williams⁶⁾ bestimmen das Novocain, indem sie die nach vorhergehender Diazotierung auf Zugabe von NH_3 gelb werdende Lösung mit einem Standard colorimetrisch vergleichen. Nach A. Lauffs⁷⁾ bestimmt man das Novocain in Novocain-ocain-Gemischen colorimetrisch. Zu diesem Behuf wird der mit β -Naphthol gebildete Azofarbstoff ausgefällt und in Aceton gelöst.

Die erwähnten Verfahren können nicht in allen Fällen, besonders nicht in Gegenwart von Alkaloiden verwendet werden. In manchen Fällen ist die Methode von E. Schulek und G. Vastagh⁸⁾ recht brauchbar.

1) II. Ausgabe, S. 403 (1925). — 2) Arch. der Pharm. **270**, 203 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 109 (1933). — 3) Apoth. Ztg. **47**, 686 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 110 (1933). — 4) Arch. der Pharm. **268**, 322 (1930); vergl. diese Ztschrft. **84**, 159 (1931). — 5) Journ. de Pharm. et de Chim. [7] **30**, 408 (1934). — 6) Journ. Americ. Chem. Soc. **48**, 2871 (1926). — 7) Apoth. Ztg. **42**, 621 (1926). — 8) Magy. Gyógyszerészstud. Társ. Ért. **4**, 188 (1928) und Arch. der Pharm. **266**, 452 (1928).

Nach dieser Methode werden die Alkaloide zuerst ausgeschüttelt und gemeinsam titriert. Nachher wird das Novocain in leicht alkalischer Lösung verseift, das Diäthylamidoäthanol durch Eintrocknen verjagt und das nicht zersetzte Alkaloid nach Ausschütteln acidimetrisch gemessen. Aus der Differenz beider Messungen kann der Novocaingehalt berechnet werden. Das Verfahren lieferte in Gegenwart von Strychnin oder Codein sehr genaue Werte, ist aber in Gegenwart von leicht zersetzlichen oder flüchtigen Alkaloiden unbrauchbar.

Die Bromierungsverfahren können wie erwähnt nur in Abwesenheit von bromierbaren Verbindungen angewendet werden. Eine bromometrische Bestimmung des Anästhesins in Ölen oder Salben stößt daher auf Schwierigkeiten, da eine vollständige Trennung, bezw. Reinigung des Anästhesins wegen seiner Flüchtigkeit, bezw. Zersetzlichkeit kaum durchführbar ist. Das Anwendungsgebiet der colorimetrischen Methoden ist schon bedeutend größer, da die gleichzeitige Anwesenheit von primären Aminen oder phenolartigen Verbindungen seltener zu erwarten ist. Es kommt trotzdem vor, daß die Reaktionsflüssigkeit beim Diazotieren oder Alkalischemachen der Lösung sich färbt, wodurch ungenaue Resultate erhalten werden.

Unter den Bestimmungsverfahren können wir die N-Bestimmung nach Kjeldahl nicht unerwähnt lassen. Die Verbindungen der p-Aminobenzoesäure liefern aber wegen ihrer leichten Flüchtigkeit während des Zerstörens gewöhnlich zu niedrige Werte.

Wir wollen noch der Vollständigkeit halber die potentiometrische Methode von Louis Maricq¹⁾ und das mercurimetrische Verfahren von Al. Ionescu-Matiu und A. Popesco²⁾ aufzählen, obwohl wir mit diesen keine Erfahrungen haben.

Da wir in der letzten Zeit öfters Anästhesinbestimmungen in Ölen, Suppositorien, Salben usw. auszuführen hatten, ist der Gedanke aufgetaucht, ob es nicht möglich wäre, die Esterderivate der p-Aminobenzoesäure nach vorhergehender Verseifung durch die p-Aminobenzoesäure einheitlich zu bestimmen. Eine derartige Lösung der Frage erschien uns deshalb zugänglicher zu sein, weil die p-Aminobenzoesäure amphotere Eigenschaften besitzt. Die Säure läßt sich weder aus alkalischer noch aus saurer Lösung mit CHCl_3 ausschütteln. 1 Teil Säure ist in etwa 300 Teilen Wasser löslich; in Basen und Säuren aber löst die Säure sich sehr leicht. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $186-187^\circ$; sie ist sublimierbar und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. In alkalischer Lösung kann die Säure ohne Verlust auch zur Trockne verdampft werden, aus salzsaurer Lösung dagegen verflüchtigt sie sich etwas, wenn die Lösung schon konzentrierter geworden ist.

¹⁾ Bull. soc. chim. Belg. 40, 361 (1931); vergl. diese Ztschrft. 89, 427 (1932). — ²⁾ Chim. et Ind. 25, Sonder Nr. 3^{bis} 627 (1931).

.. Die schon erwähnte amphotere Eigenschaft ermöglicht die Isolierung, bzw. die Reinigung der Säure aus den verschiedensten Arzneigemischen und somit die Bestimmung ihrer Esterderivate. Die genaue Bestimmung der so isolierten p-Aminobenzoesäure nach den üblichen Methoden stößt auf Schwierigkeiten. Die bromometrische Bestimmung liefert nach I. M. Kolthoff¹⁾ keine zuverlässige Werte. Bei der Bromierung bildet sich ein Niederschlag, bestehend aus einem Dibromderivat und Tribromanilin, beide in wechselndem Verhältnis zueinander. Eigene Versuche konnten diese Angabe bestätigen. Die Bestimmung nach Kjeldahl ist wegen der Flüchtigkeit der Säure auch unzuverlässig. (Vergl. Tabelle I.)

Tabelle I.

Einwage p-Aminobenzoesäure <i>mg</i>	Verbraucht 0,1 n-Salzsäure <i>ccm</i>	Gefunden p-Aminobenzoesäure	
		<i>mg</i>	in % der Einwage
81,5	5,75	78,8	96,64
83,9	5,97	81,8	97,50
92,8	6,63	90,9	97,95
109,2	7,70	105,5	96,61
114,4	8,12	111,3	97,29
124,5	8,75	119,9	96,30
130,7	9,19	126,0	96,40

S. A. Schou und J. Abildgaard²⁾, die sich mit der Zersetzung der Novocainlösungen eingehend beschäftigten, konnten das eine Zersetzungsprodukt des Novocains, die p-Aminobenzoesäure, nach alkalischem Ausschütteln der unzersetzten Base und des Zersetzungsproduktes, des Diäthylaminoäthanol, aus der auf $p_H = 3,3-3,5$ eingestellten (Methylorange!) Lösung mit einem Isopropylalkohol-Chloroform-Gemisch quantitativ isolieren. Die Säure kann dann nach ihnen in wäßriger Lösung in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit 0,1 n-Lauge gemessen werden. Unserer Meinung nach kann die Methode besonders im Falle von Arzneimischungen nicht immer befolgt werden, da die genaue Einstellung auf einen bestimmten p_H -Wert — welcher nach den Verfassern streng einzuhalten ist — aus verschiedenen Gründen (Farbe, Pufferung usw.) versagen kann. Wir versuchten daher die Abscheidung der Säure in Form eines Azofarbstoffes. Nach erfolgter Diazotierung liefert die p-Aminobenzoesäure in alkalischer Lösung mit β -Naphthol einen blutroten Azofarbstoff, welcher nach dem Ansäuern, besonders auf dem Wasserbad erwärmt, in gut filtrierbarer Form ausflockt. Der ausgefällte Azofarbstoff, die 2- β -Naphthol-1-azo-4-p-aminobenzoesäure kann

¹⁾ Die Maßanalyse II, 2. Aufl., S. 522 (1931). — ²⁾ Dansk Tidsskr. Farmaci 5, 129 (1931).

nach dem Trocknen bei 100⁰ gewogen werden. Die Löslichkeit des Farbstoffes ist in leicht angesäuertem Wasser sehr gering. So fällt 0,1 mg Farbstoff in 100 ccm Wasser beim Erwärmen auf dem Wasserbad schon nach etlichen Minuten nach Zugabe von 2—3 Tropfen 10%iger Salzsäure aus. Wir bemerken gleich, daß die von R. Bader¹⁾ zuerst angegebene gravimetrische Bestimmung der Phenole in Form ihrer Azotarbstoffe schon lange bekannt ist.

Bei der Ausarbeitung unseres Verfahrens bedienten wir uns einer p-Aminobenzoesäure „Schuchard pro analysi“, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 100⁰ getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt des gereinigten Produktes war 186⁰. Wir versuchten die Reinheit der Säure auch durch die Bestimmung des N-Gehaltes nach Kjeldahl nachzuprüfen. Die Werte in Tab. I (S. 189) fielen aber um etwa 2—4% zu niedrig aus, was höchstwahrscheinlich der Flüchtigkeit der Säure zuzuschreiben ist.

Von den Esterderivaten der p-Aminobenzoesäure beschäftigten uns nur Anästhesin, Cycloform und Novocain. Es besteht aber kein Zweifel, daß sich sämtliche Ester der erwähnten Säure quantitativ nach demselben Prinzip bestimmen lassen.

Die bekanntesten p-Aminobenzoesäureester sind die folgenden: Anästhesin (Äthylester), Subcutin (Äthylester + p-Phenolsulfosäure), Scuroform (Butylester), Cycloform (Isobutylester), Novocain (Diäthylaminoäthylester), Tutocain (Diäthylaminomethylbutylester), Larocain (2-Dimethyl-3-diäthylaminopropylester), Panthesin (das methan-sulfo-saure Salz des Diäthylleucinoesters).

Bei dem von uns angegebenen Verfahren müssen folgende Punkte besonders beachtet werden:

- a) die Verseifung der Esterderivate,
- b) die Isolierung, bzw. Reinigung der p-Aminobenzoesäure,
- c) die Diazotierung,
- d) die Beseitigung des Nitritüberschusses,
- e) die Kuppelung,
- f) die Abscheidung des Azofarbstoffes; das Filtrieren und Trocknen des Niederschlages.

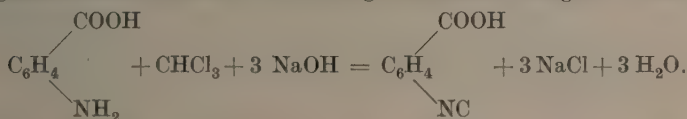
a) Von den von uns untersuchten p-Aminobenzoesäureestern war das Anästhesin am leichtesten und das Cycloform am schwersten verseifbar. Um zu verseifen, verfährt man zweckmäßig wie folgt. Man löst die Esterverbindung unter gelindem Erwärmen in wenig 0,5%iger Salzsäure auf und versetzt die warme Lösung mit der entsprechenden Menge Natronlauge. Die etwa ausgeschiedene Base löst sich besonders beim gelinden

¹⁾ Bull. soc. scient. din Bucuresci 8, 51 (1899); vergl. diese Ztschrft. 51, 786 (1912).

Erwärmen bald wieder auf. Eine zu lang dauernde Erwärmung der nicht aufgelösten Base ist ohne Rückflußkühler wegen ihrer leichten Verflüchtigung zu vermeiden. Wenn die Esterverbindung in einer Salbe oder in einem Öl zu bestimmen ist, so wird die Untersuchungssubstanz zuerst mit 10–15 *ccm* 1%iger Salzsäure unter Verwendung eines Rückflußkühlers 5–10 Minuten lang gekocht und nach Zugabe einer entsprechenden Menge Natronlauge unter fortdauerndem Kochen verseift. Verseifungsdauer etwa $\frac{1}{2}$ Stunde.

b) Die Isolierung, bezw. Reinigung der p-Aminobenzoesäure geschieht, wenn nötig — wie z. B. in Gegenwart von Alkaloiden, Phenolen, Fetten usw. — durch Ausschütteln aus saurer oder alkalischer Lösung mittels Chloroforms. Das nachherige Ausschütteln des Chloroforms mit saurem, bezw. alkalischem Wasser ist in beiden Fällen zu raten. Ein Ausschütteln der sauren Lösung mit Äther kann nur dann vorgenommen werden, wenn auf 1 Teil der Lösung 2 Teile 50%ige Schwefelsäure genommen werden. Aus schwach saurer Lösung kann schon eine beträchtliche Menge p-Aminobenzoesäure ausgeschüttelt werden.

Die durch das saure, bezw. alkalische Ausschütteln gereinigte, p-Aminobenzoesäure enthaltende Lösung filtriert man durch einen Wattebausch und engt sie auf ein kleines Volumen ein (vergl. Punkt d). Manchmal wird das Eindampfen bis zur Trockne vorgezogen. Man darf aber weder die CHCl_3 -haltige saure, noch die alkalische Lösung eintrocknen. Die p-Aminobenzoesäure ist nämlich aus saurer Lösung mit den Wasserdämpfen schon merklich flüchtig, in alkalischer Lösung kann dagegen bei Gegenwart von Chloroform die Bildung des Isonitrils festgestellt werden:

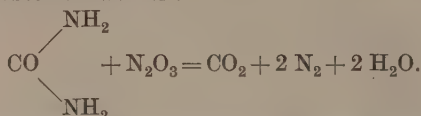


Das gebildete Isonitril ist mit den Wasserdämpfen flüchtig, ist aber auch ohnehin nicht diazotierbar, wodurch ein Verlust entstehen kann, obwohl aus dem Isonitril in saurer Lösung das entsprechende primäre Amin in unserem Falle die p-Aminobenzoesäure, wenn auch nur teilweise, sich zurückbildet. Um etwaige Verluste zu vermeiden, erschien es uns vorteilhaft, die etwa 100 *ccm* betragende, schwach saure Lösung 5 Minuten lang im heftigen Kochen zu erhalten. Diese Zeit genügt, um auch die letzten Spuren von Chloroform zu verjagen ohne daß nennenswerte Verluste an p-Aminobenzoesäure eintreten. Diese können aber beträchtlich sein, wenn die Lösung konzentrierter ist oder länger gekocht wird.

Die von CHCl_3 befreite Lösung wird schwach alkalisch gemacht und zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und filtriert.

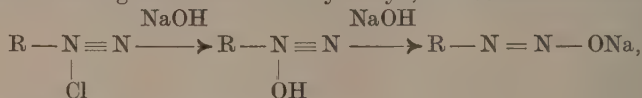
c) Die zu diazotierende Lösung soll nicht mehr als 30 *ccm* betragen. Die Lösung wird gegen Methylrot annähernd neutralisiert und mit 1 *ccm* 10%iger Salzsäure versetzt. Die Diazotierung wird unter Eiskühlung mit etwa 0,1 n-NaNO₂-Lösung durchgeführt. Unterläßt man die Eiskühlung, so fallen die Ergebnisse um etwa 1% zu niedrig aus. Ein zu großer Überschuß an Nitrit ist nicht erwünscht, weil das Entfernen des allzugroßen Überschusses auf Schwierigkeiten stößt. Die Diazotierung dauert etwa 5 Minuten. Eine längere Reaktionszeit ist überflüssig.

d) Der Überschuß an Nitrit soll nach der Diazotierung am besten mit Carbamid gebunden werden:

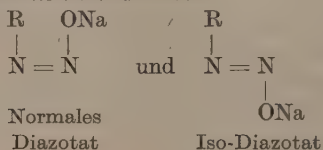


Diese Reaktion läuft unter Eiskühlung etwas langsamer ab. Man läßt also die Lösung mit Carbamid unter Kühlung $\frac{1}{2}$ Stunde, dann bei Zimmertemperatur noch 1 Stunde reagieren, um sicher zu sein, daß alles Nitrit gebunden wurde, weil sonst bei der Kupplung mit β -Naphthol durch die Bildung von α -Nitroso- β -naphthol Fehler unterlaufen können. Letztere Verbindung ist nämlich in Wasser nur spärlich (1:5000) löslich. Der mit α -Nitroso- β -naphthol verunreinigte Azofarbstoff ist nicht rein zinnoberrot, sondern mehr bräunlich und das Filtrat ist gelb. Wir bemerken gleich, daß die Gelbfärbung in manchen Fällen (z. B. in Gegenwart von Spuren Resorcin) als eine Reaktion des Nitrits schon bei der Diazotierung auftreten kann. Es muß ausdrücklich betont werden, daß die zur Bindung des Nitritüberschusses angegebene Reaktionsdauer ($\frac{1}{2}$, dann 1 Stunde) nur in dem Falle als genügend angenommen werden darf, wenn das Volumen der Reaktionsflüssigkeit vor der Diazotierung höchstens 30 *ccm* beträgt.

e) Eine besondere Aufmerksamkeit ist der Kupplung mit β -Naphthol zuzuwenden. Macht man das diazotierte Reaktionsgemisch alkalisch, so entsteht vorübergehend Diazoniumhydroxyd, dann Natriumdiazotat:



welches in zwei isomeren Modifikationen:



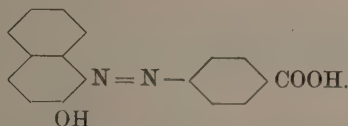
auftreten kann.

Aus der Diazoniumverbindung der p-Aminobenzoesäure entsteht beim Zufügen von Natronlauge zuerst das normale Diazotat. Diese labile Verbindung verwandelt sich aber bald in die stabilere Iso-Modifikation, wodurch die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist durch die Konzentration der Lauge, bezw. des Diazoniumsalzes, sowie durch die Temperatur bedingt. So konnte man in einer Diazoniumsalzlösung, welche aus einer 0,05%igen p-Aminobenzoesäure nach entsprechender Behandlung bereitet und auf 100 *ccm* ergänzt wurde, nach Hinzufügen von 1 *ccm* Überschuß an 10%iger Natronlauge nach 1 Stunde kein normales Diazotat mehr nachweisen. Das Iso-Diazotat ist nämlich nicht kuppelbar.

Um die Bildung des Isodiazotats während der Bestimmung zu vermeiden, darf man die diazotierte Lösung vor der Kupplung nicht alkalisch machen, denn in konzentrierten Lösungen (0,05–0,10 *g* p-Aminobenzoesäure in 100 *ccm*) entsteht das Iso-Diazotat auch in dem Falle, daß das β -Naphthol sofort der alkalischen Lösung zugefügt wird. Es ist daher zweckmäßig, die diazotierte Lösung so zu verdünnen, daß in je 100 *ccm* Lösung nicht mehr als 0,02 *g* Anästhesin, Cycloform oder Novocain vorhanden ist (vergl. Tab. III, S. 196). Die Kupplung wird durch Hinzufügen der alkalischen β -Naphthollösung zu der sauren diazotierten Flüssigkeit durchgeführt. Unter diesen Verhältnissen ist die Bildung des Azofarbstoffes noch vor der Umwandlung des normalen Diazotats in das Isodiazotat gesichert, da die Geschwindigkeit der ersteren Reaktion größer ist als die der zweiten.

Es soll noch bemerkt werden, daß die alkalische β -Naphthollösung wegen der leichten Oxydierbarkeit des β -Naphthols immer frisch zu bereiten ist.

f) Durch Ansäuern der alkalischen Azofarbstofflösung mit Salzsäure wird der zinnoberrote Farbstoff, die 2-Naphthol-azo-p-aminobenzoesäure ausgeflockt.



Aus sehr verdünnten Lösungen wird der Farbstoff erst beim Erwärmen ausgefällt.

Beschreibung des Verfahrens.

a) Von der sorgfältig homogenisierten Untersuchungssubstanz wägt man in einen 100 *ccm* Erlenmeyerkolben soviel ein, als 0,02–0,10 *g* Anästhesin, Cycloform, Novocain usw. entspricht. Enthält die Arzneizubereitung in Wasser leicht lösliche Substanzen, wie Zucker, oder in Chloroform und Wasser schwer lösliche Bestandteile, wie Talkum, Kakao-

pulver usw., so ist es vorteilhaft, das p-Aminosäurederivat mit organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Chloroform, Äther usw. herauszulösen und die Lösung mittels eines Luftstromes kalt zur Trockne zu verdampfen.

Enthält die eingewogene, bezw. schon gewissermaßen isolierte Untersuchungssubstanz in größerer Menge auch andere verseifbare Bestandteile, so ist es vorteilhaft, die Substanz erst mit 10–15 *ccm* 1%iger Salzsäure unter Verwendung eines Rückflußkühlers gut auszukochen (zur Vermeidung des Siedeverzuges gebe man grobes Bimssteinpulver ins Reaktionsgemisch). Nun versetzt man die etwas abgekühlte Lösung durch den Rückflußkühler mit 10%iger Natronlauge, und zwar in einem Überschuß von 1–2 *ccm*, und verseift behutsam $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach der so ausgeführten Verseifung wird der Rückflußkühler mit etwas Wasser nachgespült. Sind keine nennenswerten Mengen anderer verseifbarer Stoffe zugegen, so löst man unter gelindem Erwärmen die eingewogene, gegebenenfalls schon isolierte Untersuchungssubstanz in 20 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 10%iger Salzsäure auf, versetzt dann die Lösung unter Umschwenken mit 2 *ccm* 10%iger Natronlauge und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde lang.

Im Falle, daß das zu untersuchende Präparat verhältnismäßig viel p-Aminobenzoesäureester enthält, was bei Anästhesinpräparaten oft vorkommt, können wir so vorgehen, daß wir die in einem Meßkolben eingewogene Substanz mit 1%iger Salzsäure erwärmen, kräftig schütteln und die ausgekühlte Lösung bis zur Marke auffüllen. Die Verseifung wird dann mit Anteilen der durch ein trockenes Faltenfilter filtrierten Lösung durchgeführt. Der durch das Unlösliche bedingte Fehler wird in diesem Falle vernachlässigt.

b) Nach der Verseifung wird die abgekühlte Lösung — wenn die Isolierung, bezw. Reinigung der p-Aminobenzoesäure notwendig erscheint¹⁾ — mit Hilfe von wenig Wasser und 20 *ccm* CHCl_3 in einen Schütteltrichter übergespült, dann alkalisch, oder mit Salzsäure angesäuert, 1mal mit 20 *ccm* und 4mal mit je 10 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformanteile werden 3mal mit 10 *ccm* alkalischem (mit 1–2 Tropfen 10%iger Natronlauge versetzten), bezw. saurem (mit 1 bis 2 Tropfen 10%iger Salzsäure versetzten) Wasser gewaschen und die vereinigten Waschwässer mit 10 *ccm* CHCl_3 ausgeschüttelt. Die verseifte und ausgeschüttelte Lösung wird mit den Waschwässern vereinigt.

Die p-Aminobenzoesäure enthaltende Lösung filtriert man nun durch einen Wattebausch in ein Becherglas von 200 *ccm* Inhalt, spült nach, ergänzt auf etwa 100 *ccm* und kocht, das Becherglas mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt, 5 Minuten lebhaft (gegen Siedeverzug grobes

¹⁾ Manchmal erscheint es notwendig, die verseifte Lösung sowohl durch alkalische, als auch durch saure Ausschüttelung von den störenden Begleitstoffen zu befreien.

Bimssteinpulver!), um die Spuren von Chloroform zu verjagen. Die saure Lösung (Uhrglas nachspülen!) versetzt man in Gegenwart von Methylrot als Indikator mit 10%iger Natronlauge in einem Überschuß von 1 *ccm* und dampft auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein.

c) Den Rückstand nimmt man mit 5 *ccm* Wasser auf und versetzt mit 10%iger Salzsäure in einem Überschuß von 1 *ccm*. Die saure Lösung wird mit Hilfe von 20 *ccm* Wasser durch einen Wattebausch in einen 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergespült. (War eine Ausschüttelung der verseiften Lösung mit Chloroform nicht notwendig, so wird die verseifte Lösung mit 10%iger Salzsäure in einem Überschuß von 1 *ccm* in Gegenwart von Methylrot als Indikator versetzt und wie folgt weiter verarbeitet).

Die etwa 30 *ccm* betragende, saure Lösung wird in Eiswasser gestellt, auf 2–3° abgekühlt und mit 10 *ccm* etwa 0,1 n- NaNO_2 -Lösung versetzt. Die Diazotierung ist in ungefähr 5 Minuten beendet.

d) Nach 5 Minuten streut man 1 g Carbamid in die saure Lösung und läßt die Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde in dem Eiswasser, dann bei Zimmertemperatur noch 1 Stunde stehen, um sich zu vergewissern, daß der ganze Überschuß an Nitrit gebunden wurde. Es ist zweckmäßig, das Reaktionsgemisch während dieser Zeit öfters (jede 5. Minute) aufzurühren.

e) Die Reaktionsflüssigkeit, die beim Umrühren nicht brausen darf (Nitrit!), wird mit Wasser so verdünnt, daß je 100 *ccm* Lösung höchstens 0,02 g p-Aminobenzoesäure entsprechen. Man kann auch so vorgehen, daß man die Diazo-Lösung in einen 750 *ccm*-Erlenmeyerkolben überspült (wenn nötig filtriert) und mit Wasser auf etwa 500 *ccm* ergänzt.

Unterdessen wird auch die alkalische β -Naphthollösung frisch hergestellt. 0,1 g β -Naphthol löst man in 17 *ccm* Wasser und 3 *ccm* 10%iger Natronlauge und filtriert.

20 *ccm* von diesem Reagens werden unter ständigem Umrühren der Diazoniumlösung zugefügt. Die blutrote Lösung läßt man $\frac{1}{4}$ Stunde stehen.

f) Nach $\frac{1}{4}$ Stunde gibt man 3 *ccm* 10%ige Salzsäure zur Lösung und erwärmt das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad so lange, bis der ausgeflockte Azofarbstoff sich zusammenballt und die Lösung wasserklar geworden ist.

Der Azofarbstoff wird noch heiß auf ein Sinterglasfilter „G 3“ gebracht, mit 50 *ccm* mit 1 Tropfen 10%iger Salzsäure versetztem heißen, dann mit 50 *ccm* reinem kalten Wasser gewaschen, 2 Stunden lang bei 100° getrocknet und nach 1 Stunde gewogen. Das Filter wird vor dem Gebrauch samt einem Glasstäbchen ebenfalls bei 100° getrocknet und gewogen. Man muß besonders darauf achten, daß der Niederschlag während des Filtrierens immer gut aufgerührt und mit Flüssigkeit bedeckt ist, andernfalls wird das Filter leicht verstopft. Es ist zweckmäßig, den Niederschlag mit dem Filtrat auf das Filter zu bringen.

Tabelle II.

Einwage p-Amino- benzoesäure <i>mg</i>	Gewogen Azofarbstoff <i>mg</i>	Gefunden p-Aminobenzoesäure		
		<i>mg</i>	in % der Einwage einzeln*	im Mittelwert
14,98	31,9	14,97	99,93	} 100,09
14,98	32,0	15,02	100,27	
15,15	32,3	15,16	100,07	
37,75	79,7	37,40	99,07	} 99,09
37,75	79,8	37,44	99,18	
38,19	80,6	37,82	99,03	
75,41	159,1	74,65	98,99	} 98,92
75,41	158,8	74,51	98,80	
76,28	160,9	75,50	98,98	

* Kupplung in 100 *ccm*.

Tabelle III.

Untersucht wurde	Einwage <i>mg</i>	Untersuchungs- verfahren	Gewogen Azofarbstoff <i>mg</i>	Gefunden	
				<i>mg</i>	%
p-Amino- benzoesäure	15,15	Saure und alkalische Ausschüttelung mit CHCl ₃ , Kupplung in 100 <i>ccm</i>	32,1	15,06	99,58
	38,19		79,1	37,12	97,79
	76,28		157,8	74,04	97,46
Anästhesin*	19,1	Saure und alkalische Ausschüttelung mit CHCl ₃ , Kupplung in 100 <i>ccm</i>	33,7	19,1	100,00
	47,9		82,9	46,8	97,70
	95,9		164,8	93,2	97,19
	19,1	Keine Ausschüttelung, Kupplung in 500 <i>ccm</i>	34,0	19,2	100,52
	47,9		85,0	48,0	100,21
	79,0		137,9	77,6	98,23
Cycloform	26,0	Keine Ausschüttelung, Kupplung in 500 <i>ccm</i>	39,2	25,9	99,62
	50,3		75,7	50,1	99,60
	99,6		149,8	99,1	99,50
Novocain- HCl**	24,8	Keine Ausschüttelung, Kupplung in 500 <i>ccm</i>	26,3	24,6	99,19
	54,8		58,3	54,4	99,27
	119,7		127,2	118,7	99,16

* Bromometrisch 100,21 %.

** Alkalimetrisch 98,64 %.

Tabelle IV.

Bestimmt wurde	Beigemengt wurde	Untersuchungsverfahren	Einwäge g	Azofarbstoff gewogen mg	Gefunden o/o	Angegeben o/o
Anästhesin	Borsäure, Menthol, Campher, Eucalyptol, Bleissig, Alkohol, Vaselin, Lanolin	Nach der Verseifung angesäuert und mit CHCl_3 ausgeschüttelt	1,124 2,814	45,5 111,5	2,29 2,24	2,30
Anästhesin	Phenacetin, Pfefferminz- öl, Eucalyptol, Kakao, Zucker, Talk	Nach der Verseifung des CHCl_3 - Auszuges alkalische und saure Ausschüttelung	2,324 4,655	42,5 84,2	1,03 1,02	1,09
Novocain-HCl	Strychnin- HNO_3	Nach der Verseifung alkalische Ausschüttelung	0,0682 0,1140	43,3 71,4	59,26 58,46	60,0
Novocain-HCl	Ephedrin. (Die Lösung etwa 4 Jahre alt, stark zersetzt.)	Die NaHCO_3 -haltige Lösung mit CHCl_3 ausgeschüttelt (Ephedrin und unzersetzt Novocain) nach dem Verjagen des Chloroforms mit NaOH verseift, nachher das Ephedrin alkalisch ausgeschüttelt. In der stark alkalischen, sowie in der NaHCO_3 -haltigen Lösung wurde die p-Amidobenzoesäure gesondert bestimmt und auf Novocain umgerechnet. Kupplung in 100 ccm	0,06	58,6 3,9*	1,823 0,121*	1,944 2,0
			0,06	58,4 4,0*	1,817 0,124*	1,941

* Zersetztes Novocain.

1 mg Niederschlag = 0,5652 mg Anästhesin,
 0,6612 mg Cycloform,
 0,9333 mg Novocain-HCl.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens beweisen die Analysenergebnisse, die teils mit reiner p-Aminobenzoesäure und ihren Derivaten, teils bei der Untersuchung von Arzneispezialitäten erhalten wurden.

Die Versuche mit reiner p-Aminobenzoesäure sind in der Tab. II (S. 196), die mit p-Aminobenzoesäurederivaten in der Tab. III (S. 196) zusammengestellt. In der Tab. IV (S. 197) sind endlich die Analysenergebnisse von etlichen Arzneispezialitäten zusammengefaßt.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Temperaturregulierung. Einen Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung hat C. C. Coffin¹⁾ ausgebildet. Dieser besteht im wesentlichen aus einer mit Quecksilber gefüllten Spirale aus dünnwandigem abgeplatteten Glasrohr. Das eine der beiden aus dem Wärmebad herausragenden Rohrenden mündet in eine Capillare, in die ein verschiebbarer Platinkontakt eingedreht wird, der zweite Platinkontakt ist unterhalb eines unter der Badoberfläche liegenden Hahnes in das Rohr eingeschmolzen. Als Vorteile dieser Ausführungsform werden leichte Füllung, geringer Platzbedarf und eine Temperaturregulierungsmöglichkeit bis auf 0,001° angegeben.

Den Bau eines einfachen Brutschrankes, der auch für andere Zwecke Verwendung finden kann, hat G. Grinling²⁾ beschrieben. Der Apparat besteht aus einem doppelwandigen Schrank, dessen Zwischenraum zwecks Verminderung einer Wärmeabstrahlung mit Korkmehl und Sägespänen gefüllt ist. Die Heizung erfolgt bei einem Nutzhalt von 0,85 cbm mittels zweier am Boden befindlicher 250 Watt-Lampen, die von einem unter der Decke des Schrankes angeordneten Thermoregulator gesteuert werden. Der Temperaturunterschied zwischen dem Boden und der Decke des Schrankes betrug im Dauerbetrieb bei einer Durchschnittstemperatur von + 27° im Höchstfall $\pm 1,5^\circ$, der zwischen der Höchst- und Niedrigsttemperatur an der gleichen Meßstelle $\pm 2^\circ$ C, der Stromverbrauch wurde zu 4,5 kwh/Tag ermittelt.

Für die Erzielung eines vollständigen Temperatúrausgleichs in Trockenöfen, die in ihren Wänden mit einer elektrischen Widerstandsheizung versehen sind, hat F. G. H. Tate³⁾ folgende Lösung

¹⁾ Proc. Nova Scotian Inst. Sci. 18, 213 (1932/33); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 284 (1934). — ²⁾ Analyst 59, 103 (1934). — ³⁾ Analyst 59, 168 (1934).

vorgeschlagen. In die Tür des Trockenofens wird ein Ventilator mit vier Flügeln innen eingebaut, der die Luft aus dem Schrankinnern absaugt und nach den heißeren Kanten und Ecken drückt. Der Kraftbedarf beträgt bei einer Umdrehungszahl von 2000/Minuten nur 0,05 PS. Temperaturmessungen in den Ecken und in der Schrankmitte ergaben Unterschiede von weniger als $0,5^{\circ}\text{C}$.
H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

K. Schröder. W. M. Hartmann. F. Neumüller.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl nach direkten physikalischen Verfahren¹⁾.

Da der Kohlenstoffgehalt des Eisens dessen physikalische Eigenschaften bekanntlich in gesetzmäßiger Weise ändert, so lag es nahe, seine Bestimmung durch direkte, schnell ausführbare physikalische Untersuchungen zu versuchen. Besonders bedürfen die Schmelzverfahren im praktischen Betriebe solcher Schnellmethoden, da zwischen der Probenahme und der Feststellung der Untersuchungsergebnisse nur wenig Zeit vergehen darf.

Zu diesen Methoden gehört die magnetische Schnellbestimmung des Kohlenstoffs im Stahl mit dem Carbometer von Malmberg²⁾. Die Ausführung einer Bestimmung einschließlich der Probenahme soll nur $1\frac{1}{2}$ – $2\frac{1}{2}$ Min. erfordern.

Der Erfinder benutzt hierbei die mit dem Kohlenstoffgehalt veränderliche Permeabilität des Eisens. Der dem Instrument zugrunde liegende Gedanke wird in der Patentschrift³⁾ wie folgt angegeben: „Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß, wenn ein Eisenprobestück dem Einfluß eines Magnetfeldes ausgesetzt wird, das zwischen zwei Werten mehrmals geändert wird, der Unterschied in der magnetischen Induktion ein Maß für den Kohlenstoffgehalt des Probestückes bildet. Am besten verfährt man dabei so, daß das Probestück, ehe der Unterschied in der magnetischen Induktion gemessen wird, einer wiederholten Magnetisierung und Entmagnetisierung zwischen den beiden gewählten Werten ausgesetzt wird.“ Der Induktionswechsel ruft in einer die Probe umgebenden Spule eine elektromotorische Kraft hervor, die sich in einem Sekundärkreis ausgleicht. Der Ausschlag eines in den letzteren eingeschalteten ballistischen Galvanometers liefert das Maß für den Kohlenstoffgehalt des Probestückes.

P. Klinger und H. Fucke⁴⁾ haben die Brauchbarkeit des Carbometers einer eingehenden kritischen Prüfung unterzogen; vergl. auch H. Kornfeld⁵⁾ und W. Böttger⁶⁾. Die Arbeit von Klinger und Fucke

¹⁾ Fortsetzung des Berichts vergl. diese Ztschrft. 101, 287 (1935). —

²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 95, 428 (1933). — ³⁾ D. R. P. Nr. 380445 (1921).

— ⁴⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 3, 347 (1929/30); Bericht Nr. 69 des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, ferner Stahl u. Eisen 49, 1725 (1929). — ⁵⁾ Bericht Nr. 81 des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, vergl. diese Ztschrft. 95, 428 (1933). — ⁶⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 46, 49 (1933).

bringt eine Außenansicht des Carbometers mit Galvanometer. Was den Innenaufbau anbelangt, vergleiche man die Literaturangaben in der angeführten Arbeit (Bericht 69). Auf Einzelheiten der Einrichtung kann hier nicht eingegangen werden. Dasselbe gilt von Einzelheiten in der Ausführung der Bestimmung. Erwähnt sei nur, daß die Vorbehandlung der aus dem Schmelzbad entnommenen Probe für die Richtigkeit der Ergebnisse von ausschlaggebender Bedeutung ist (8,7% aller von Klinger und Fucke entnommenen Proben lieferten falsche Werte infolge fehlerhafter Vorbehandlung). Die von Malmberg gegebenen Vorschriften über Probenahme und Härtung des Eisens wurden nachgeprüft. Die Einzelheiten der Probenahme sowie der Vorbehandlung der Proben und die dabei zu vermeidenden Fehler wurden eingehend beschrieben.

Wichtig ist auch, daß das Carbometer mit Zubehör erschütterungsfrei aufgestellt ist, da sonst die Nullpunktseinstellung des Galvanometerzeigers erschwert wird.

Das Carbometer muß mit einer Normalprobe geeicht werden, die in genau derselben Weise behandelt wird, wie die zu untersuchenden Proben. Der Zusammenhang zwischen den Galvanometerausschlägen und dem Kohlenstoffgehalt der Probe wird in „Eichkurven“ wiedergegeben, die für jedes Carbometer besonders aufgestellt werden müssen. Klinger und Fucke haben für das benutzte Carbometer sechs Eichkurven ermittelt. Zwei davon bezogen sich auf reine Kohlenstoffstähle mit nur ganz geringen Beimengungen an anderen Begleitelementen des Eisens. Der Kohlenstoffgehalt lag hierbei zwischen 0,1 und 1,4%. Die übrigen vier Kurven gelten für Stähle mit höherem Gehalt an Legierungsbestandteilen.

Der mittlere Unterschied zwischen den an der Eichkurve abgelesenen Werten und den auf dem Wege der chemischen Analyse gefundenen beträgt nach der aufgestellten Häufigkeitskurve für die Unterschiede 0,01–0,02% C. Diese Abweichung ist für praktische Kohlenstoffbestimmungen zulässig.

Einfluß von Legierungselementen: Die im Eisen stets vorhandenen Mengen Mn, Si usw. haben bis zu einem gewissen Gehalt (bei Mn und Si etwa 0,3–0,4%) keinen merklichen Einfluß auf den Ausschlag des Galvanometers, so daß die Eichkurven für reine Kohlenstoffstähle auch hier benutzt werden können. Dies erklärt sich daraus, daß die magnetische Kohlenstoffbestimmung eine Differenzmessung ist und die Legierungselemente sowohl auf die höhere als auch auf die niedrigere Induktion in derselben Weise einwirken. Dies gilt aber nicht mehr, wenn der Anteil am Legierungselement größer wird; es sind dann Berichtigungen der an den Eichkurven für reine Kohlenstoffstähle abgelesenen Resultate notwendig. Klinger und Fucke geben eine Zahlentafel für diese Berichtigungswerte an (Zahlentafel 2 im Bericht 69). Steigt der Gehalt am Legierungselement über 3%, so wird die magnetische Analyse ungenau, da die notwendigen Berichtigungen zu groß werden.

Von allen untersuchten Legierungselementen beeinflußt Chrom die magnetische Analyse am stärksten. Stähle mit mehr als einem Legierungs-

element ergaben keine eindeutigen Werte, so daß die magnetische Analyse bei diesen nicht angewandt werden kann, namentlich nicht bei solchen, die schwach magnetisch oder unmagnetisch sind. Klinger und Fücke kommen bei ihrer Nachprüfung zu dem Ergebnis, daß die magnetische Kohlenstoffbestimmung mit dem Malmberg-Apparat für Schmelzbetriebe brauchbar ist, besonders für Stahlwerke, die gleichmäßige Schmelzungen herstellen, z. B. nur Kohlenstoffstähle. Mit Einschränkungen gilt dies für Edelstahlwerke, die nur einen einzigen Legierungsbestandteil in nicht allzugroßer Menge in ihren Schmelzungen haben. Man muß dabei den ungefähren Gehalt an dem eine Berichtigung bedingenden Element kennen und oft zwischen zwei Kurven ablesen, wodurch die Genauigkeit des Ergebnisses beeinträchtigt wird.

Für mehrfach legierte Stähle und ebenso für hochlegierte Edelstähle ist die magnetische Kohlenstoffbestimmung unbrauchbar.

In dem Bericht Nr. 87 des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute¹⁾ sind die Erfahrungen zusammengestellt, die sieben Eisenhüttenwerke mit dem Carbometer von Malmberg an reinen und an legierten Stählen gemacht haben. Mit Hilfe von Häufigkeitskurven, aus denen man die absolute und die prozentuale Abweichung der Carbometerwerte von den bei ein und derselben Probe chemisch-analytisch ermittelten C-Gehalten erschen kann, und von Zahlentafeln, die den Prozentsatz der aus dem zulässigen Streuungsbereich herausfallenden Werte („Unzuverlässigkeit“ der Methode) angeben, wird gezeigt, daß für hohe Anforderungen an Zuverlässigkeit die neue Methode nicht sehr geeignet ist. Wenn auch die „Zuverlässigkeit“ mit steigendem C-Gehalt wächst, beträgt die „Unzuverlässigkeit“ für Proben mit über 0,5% C immerhin noch rund 20%. Sehr wertvoll ist die Carbometermethode für Schmelzprozesse, bei denen die chemische Laboratoriumsanalyse nicht mit der Kohlenstoffabnahme Schritt halten kann. Die magnetische Methode ermöglicht dann immerhin bei geringer Analysendauer und einer großen Zahl von Bestimmungen eine quantitative Verfolgung des Prozesses.

Während auf deutschen Werken das Malmbergsche Carbometer Anwendung gefunden hat, ist dies nicht der Fall bei dem von einem anderen Schweden, B. D. Enlund, angegebenen Apparat, der die Schnellbestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch elektrische Widerstandsmessung gestattet.

Die Methode von Enlund wurde von C. Holthaus²⁾ eingehend nachgeprüft. Später hat G. Linke³⁾ eine Nachprüfung ausgeführt. Zugrunde liegt der Methode die 1891 von H. le Chatelier erkannte und 1902 von C. Benedicks⁴⁾ näher untersuchte Erscheinung, daß

¹⁾ Nach W. Böttger, Ztschrft. f. angew. Chem. 46, 48 (1933), da der Bericht selbst hier nicht vorlag. Schr. — ²⁾ Bericht des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute Nr. 39 (1922). Dieser Bericht war mir nicht zugänglich. Schr. — ³⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. 30, 319 (1924). — ⁴⁾ J. K. A. 1902, S. 124. So in der Arbeit von Linke angegeben. Ztschrft. f. physik. Chem. 40, 545 (1902); durch Chem. Zentrbl. 73, II, 1 (1902).

äquivalente Mengen im Eisen gelöster Stoffe dessen Leitwiderstand um den gleichen Betrag erhöhen. Wie die deutsche Patentschrift¹⁾ angibt, ermöglicht die Methode die Bestimmung des Gehaltes des Eisens an Fremdstoffen, insbesondere seines Kohlenstoffgehaltes durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes im gehärteten und im ungehärteten Zustand. Der gehärtete Zustand kann für den vorliegenden Zweck praktisch als feste Lösung aller Beimengungen angesehen werden und gibt nach der Feststellung Enlunds die Summe dieser im Eisen gelösten fremden Atome, die, ihrer Zahl nach äquivalent gewertet, als Gesamtkohlenstoffwert bezeichnet werden. Aus dem Differenzbetrag der Widerstandswerte zwischen gehärtetem und ungehärtetem Zustand ergibt sich der Kohlenstoffwert, da sich beim Anlassen allein der Kohlenstoff aus der festen Lösung ausscheidet und somit die Änderung des Widerstandes bestimmt (gewisse Einschränkungen müssen im Original nachgesehen werden).

Was die Ausführungsweise des Verfahrens anbelangt, so muß auf die in der Arbeit Linkes angezogene Literatur verwiesen werden. Linke hat bei seinen Versuchen die hauptsächlichsten, für den Ausfall der Messungen wesentlichen Bedingungen variiert. So studierte er den Einfluß der Herstellung der Probestäbe und ihrer Wägung, der Härtung der Probestäbe und der Abschrecktemperaturen, ferner des Anlassens. Nähere Angaben dürften wenig Zweck haben, da das Verfahren selbst ja nicht beschrieben wird. Der Verfasser faßt das Ergebnis seiner Versuche dahin zusammen, daß das Enlundsche Verfahren für mittelharte Chargen von 0,4–1,0% C hinsichtlich Zeitdauer und Genauigkeit den sonstigen Schnellbestimmungsmethoden für C ebenbürtig und daß seine Verwendung bei der Führung solcher Chargen empfehlenswert ist. Ferner soll die Methode mit einem Probestab ausgeführt werden, der mit Al gedichtet ist und dessen Glühbehandlung zweckmäßig in der Gasmuffel vorgenommen wird. Die Härtehitze soll etwa 1050° betragen, das Anlassen bei etwa 700° mit nachfolgendem Ablöschen in Wasser erfolgen.

Nach der Angabe von P. Klinger und H. Fucke²⁾ sind die beiden physikalischen Verfahren von Malmberg und von Enlund auf den schwedischen Werken weitgehend mit Erfolg eingeführt worden.

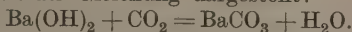
Eine indirekte Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl, die auf der Bestimmung des elektrischen Leitungswiderstandes der Absorptionslösung für das bei der direkten Verbrennung entstandene Kohlendioxyd beruht, haben J. R. Cain und L. C. Maxwell³⁾ vor einer Reihe von Jahren im Bureau of Standards der Vereinigten Staaten ausgearbeitet und mitgeteilt.

Das Prinzip der Methode ist neu und besteht in folgendem: Das durch direkte Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom erhaltene

¹⁾ Kl. 18c, Nr. 249255 (1918). — ²⁾ Ber. Nr. 69 des Chemiker-Ausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (1929). — ³⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 11, 852 (1919).

Kohlendioxyd wird in eine Lösung von Bariumhydroxyd von bekanntem elektrischem Widerstand geleitet. Nach vollständiger Absorption des Gases wird der Widerstand der Lösung abermals gemessen und aus seiner Zunahme infolge der Ausfällung von Barium-Ionen der Prozentgehalt an Kohlenstoff abgeleitet. Wie die Verfasser glauben, ist das Prinzip allgemein dann anwendbar, wenn die zu bestimmende Substanz eine andere aus der Lösung ausfällt und dieser Vorgang eine Widerstandsänderung zur Folge hat.

Die im vorliegenden Falle der Bestimmung zu Grunde liegende Reaktion wird durch die Gleichung dargestellt:



Es ist augenscheinlich, daß bei Benutzung eines gegebenen Leitfähigkeitsgefäßes die einzigen Faktoren, die eine Änderung der Leitfähigkeit der für die Absorption benutzten Ba(OH)_2 -Lösung herbeiführen können, die folgenden sind: 1. Die Menge des absorbierten Kohlendioxyds, die das Verschwinden der Barium-Ionen aus der Lösung bestimmt. 2. Die Temperatur. Da Kohlendioxyd das Barium fällt, ohne Reaktionsprodukte in der Lösung zu hinterlassen, die die Leitfähigkeit erhöhen könnten, so ist es einleuchtend, daß die Methode die höchst mögliche Widerstandsänderung für eine bestimmte ausgefällte Ba-Menge ergeben und einen hohen Grad von Empfindlichkeit erreichen muß. Jedoch betragen die Temperaturkoeffizienten der Widerstände von Ba(OH)_2 -Lösungen in dem benutzten Konzentrationsbereich durchschnittlich beinahe 1,7% je Grad. Die Genauigkeit der Methode wird also weitgehend durch die Temperatur beeinflußt, wenn nicht entsprechende Korrekturen angebracht werden.

Cain und Maxwell haben durch Bestimmung des Widerstandes einer Reihe von Ba(OH)_2 -Lösungen verschiedener Konzentration (von sehr konzentrierten bis zu sehr verdünnten Lösungen) die Kurve konstruiert, die die Abhängigkeit des Widerstandes von der Konzentration veranschaulicht. Sie konnten so den Teil der Kurve auswählen, der für die Einheit der Konzentrationsänderung das Maximum der Widerstandsänderung anzeigte. Sie fanden, daß dieses, für die Messungen geeignetste Gebiet zwischen 5,820 g Ba(OH)_2 und 7,300 g Ba(OH)_2 im l lag. Von 12 Ba(OH)_2 -Lösungen, deren Konzentrationen sich innerhalb dieser Grenzen bewegten, bestimmten sie die Widerstände bis auf 0,01 Ohm genau, ferner ermittelten sie auch die Temperaturkoeffizienten für die Widerstände zwischen 20 und 30°.

Wie W. R. Fleming¹⁾ und andere gezeigt hatten, muß bei Verbrennungen von Stahlmustern die Sauerstoff-Strömungsgeschwindigkeit zwischen 300—400 ccm in der Minute betragen, wenn die Verbrennung einschließlich des Ausspülens der Gase bei Benutzung von Röhren der üblichen Dimensionen in 5—6 Minuten vollendet sein soll. Während von Natronkalk bei dieser höheren Geschwindigkeit alles Kohlendioxyd absorbiert wird, sind Ba(OH)_2 -Lösungen aller Konzentrationen viel weniger

¹⁾ Iron Age 93, 64 (1913).

wirksame Absorptionsmittel. Selbst die konzentriertesten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösungen konnten in den gebräuchlichen Typen der Gasabsorptionsgefäße nicht alles Kohlendioxyd quantitativ absorbieren. Die Verfasser haben deshalb einen Absorptionsapparat konstruiert, der auch bei den höchsten Gasströmungsgeschwindigkeiten bei Anwendung der erwähnten (für die Messungen geeignetsten) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen das gebildete Kohlendioxyd vollständig absorbierte und zugleich als Gefäß für die Widerstandsmessungen dienen konnte. Er ließ sich leicht entleeren und wieder füllen¹⁾.

Auch wurde ein vereinfachter Apparat für Widerstandsmessungen angegeben, der die wünschenswerte Zuverlässigkeit, Dauerhaftigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen die Laboratoriumsdämpfe besaß. Statt des Telephons diente ein Galvanometer als Nullinstrument. [Galvanometer nach E. E. Weibel²⁾.]

Zur bequemen und einfachen Ermittlung des gefundenen C-Gehaltes aus den gemessenen Widerständen unter Berücksichtigung der notwendigen Temperaturkorrekturen wurde eine nomographische Tafel aufgestellt, deren Skalen bis auf 0,005% C, 0,05^o und 0,05 Ohm genau abgelesen werden konnten.

Der Aufbau des gesamten Apparates wird durch eine Zeichnung³⁾ erläutert. Ein weiteres Eingehen auf Einzelheiten des Verfahrens ist im Rahmen dieses Berichtes nicht zugänglich. Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl durch direkte Verbrennung erforderte im Bureau of Standards 4½ bis 5 Minuten bei einer Genauigkeit von 0,01% C.

K. Schröder.

Schwefelverbindungen. Bei der Sulfatbestimmung in Sulfonierungsmassen nach der Rhodizonatmethode empfiehlt R. B. Roschal⁴⁾ in Gegenwart von Ammonchlorid und Glycerin zu titrieren, Gründe hierfür sind nicht angegeben.

Zu 10 *ccm* einer Lösung von β -Naphthalinsulfosäure oder einer anderen Sulfonierungsmasse, in der man die Sulfatbestimmung durchzuführen hat, gibt man 2—3 g Natriumacetat, 5 *ccm* Glycerin, 5 g Ammonchlorid, 10 *ccm* 0,5 n-Bariumchloridlösung und 8 Tropfen einer Lösung von 0,015 g Natriumrhodizonat in 5 *ccm* Wasser. Den Überschuß an Bariumchlorid titriert man mit 0,25 n-Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurück.

Die Bestimmung des Sulfidschwefels in alkalischen Lösungen, die noch andere Schwefelverbindungen enthalten, gründet E. L. Baldeschwieler⁵⁾ auf die Fällung mit Bleiacetat.

In Frage kam hier die Bestimmung des Sulfidschwefels in den stark alkalischen Sodalaugen, wie sie bei der Petroleumraffination Ver-

¹⁾ Vergl. Abb. 3 auf S. 855 der Originalarbeit. — ²⁾ Bureau Standards, Scientific Paper 297 (1917). — ³⁾ Vergl. Abb. 6 auf S. 858 der Originalarbeit. — ⁴⁾ Anilinfarben-Ind. (russ.) 4, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1497 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 402 (1934).

wendung finden. Diese Laugen enthalten neben Sulfat-, Sulfit-, Sulfid- und Thiosulfatschwefel auch noch Mercaptide von dem Typ MSR und Sulfonate des Typs MSO_3R , worin M das Alkalimetall, R ein organisches Radikal bedeutet.

Bei den bisher gebräuchlichen Methoden stören besonders die Mercaptide, die in ihrem chemischen Verhalten den Sulfiden ähneln. Sie bilden unlösliche Verbindungen mit Cadmium, Kupfer, Quecksilber und Zink und reagieren mit Jod, das außerdem mit der organischen Gruppe R reagieren kann.

Da die Bleiverbindungen aller genannten, Schwefel enthaltenden Säuren mit Ausnahme des Bleisulfids jedoch in Ammonacetat löslich sind, ist die Möglichkeit zu einer glatten Sonderbestimmung des Sulfidschwefels gegeben, für deren Ausführung die nachfolgenden Angaben des Verfassers den Weg zeigen.

Zu einer bekannten Menge der zu untersuchenden, alkalischen sulfidhaltigen Lösung fügt man 10%ige Bleiacetatlösung, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Den Niederschlag, der neben den Bleiverbindungen der genannten, Schwefel enthaltenden Anionen noch Blei-hydroxyd, -carbonat und -silicat enthalten kann, filtriert man auf Papier und wäscht ihn mit heißem Wasser nach. Dann öffnet man das Filter und spritzt den Niederschlag mit heißem Wasser in das Fällungsbecherglas zurück, verdünnt mit heißem Wasser auf etwa 100 *ccm*, fügt 15 g festes Ammonacetat zu und versetzt mit Essigsäure, bis deutlich sauer gegen Lackmuspapier. Jetzt kocht man 15 Minuten gelinde, filtriert und wäscht mit heißem Wasser aus. Für die Betriebskontrolle kann man den etwa silicathaltigen Niederschlag auf einem Goochtiiegel sammeln, bei 105° C trocknen und wägen. Bei einer genauen Bestimmung des Sulfidschwefels muß aber der Schwefelgehalt des zurückbleibenden Bleisulfids festgestellt werden. In diesem Fall filtriert man auf Papier, wäscht mit heißem Wasser aus, spritzt den Niederschlag zurück und oxydiert das Bleisulfid durch Zusatz von Brom oder Kaliumchlorat und Salpetersäure zu Sulfat. Das überschüssige Halogen vertreibt man durch Kochen; dann neutralisiert man vorsichtig mit kleinen Gaben von festem Natriumcarbonat, fügt schließlich 5 g im Überschuß zu, kocht etwa 10 Minuten und läßt absitzen. Die überstehende klare Flüssigkeit gießt man durch ein Filter in ein Becherglas ab, gibt zu dem zurückbleibenden Niederschlag etwa 25 *ccm* 10%ige Natriumcarbonatlösung, kocht nochmals, filtriert ab und wäscht mit heißem Wasser sorgfältig aus. Das sulfathaltige Filtrat wird schwach mit Salzsäure angesäuert und zur Vertreibung der Salpetersäure und Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser und etwas Salzsäure aufgenommen. Man filtriert, fällt die Schwefelsäure in bekannter Weise mit Bariumchlorid und bringt das Bariumsulfat zur Wägung.

Der Verfasser hat seine Methode ausprobiert mit einer Natriumsulfidlösung von bekanntem Sulfidgehalt, die jeweils die nachfolgend angegebenen Zusätze erfahren hatte. Dabei erhielt er folgende Ergebnisse:

Zugesetzt	Natrium- sulfid	Natriumsulfid
	Vorhanden g/l	Gefunden g/l
Natriumäthylmercaptid	1,7414	1,7322 — 1,7556
Natriumäthylmercaptid und Natriumthio- sulfat	1,1648	1,1671
Natriumbenzolsulfonat, Natriumbutylmer- captid, Natriumthiosulfat und Natrium- sulfit	0,3483	0,3461 — 0,3504
Natriumsulfit, Natriumbenzolsulfonat, Na- triumsulfat, Natriumäthylmercaptid und Natriumthiosulfat	3,4827	3,4778 — 3,4945

Den Sulfidschwefelgehalt der verwendeten Natriumsulfidlösung ermittelte der Verfasser nach der beschriebenen Methode und zur Kontrolle durch Oxydation mit Brom und Fällung mit Bariumchlorid. Die Blei-Methode ergab 3,4878 und 3,4777 g Natriumsulfid im Liter und die Brom-Methode 3,5012 und 3,5045 g/l, im Mittel also 3,4827, bzw. 3,5028 g/l.

Die Brom-Methode liefert erfahrungsgemäß höhere Werte als die Blei-Methode, da selbst in dem reinsten Natriumsulfid immer noch andere Schwefelverbindungen (hauptsächlich Thioschwefelsäure), enthalten sind, die bei der Blei-Methode nicht erfaßt werden. Die Resultate der letzteren dienen aber zum Vergleich.

Der Verfasser macht noch darauf aufmerksam, daß er bisweilen zu niedrige Resultate nach der Brom-Methode fand, wenn ziemlich konz. Natriumsulfidlösungen direkt mit Brom im Überschuß erhitzt wurden. Es entweicht hier offenbar Schwefelwasserstoff. Aus diesem Grund ist es vorzuziehen, die Oxydation so auszuführen, daß man der zu oxydierenden Natriumsulfidlösung erst etwa 4—5 g Natriumhydroxyd zusetzt und dann genügend Brom; die Lösung muß aber alkalisch bleiben. Hier oxydiert das Hypobromit. Nach 1stündigem Erwärmen ist die Oxydation völlig beendet; die Lösung kann mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt werden.

Kleinste Mengen von flüchtigem Sulfidschwefel bestimmt C. E. Lachele¹⁾ nach dem bei anderen Körpern schon gut bewährten Verfahren, den durch ein indifferentes Gas stark verdünnten Schwefelwasserstoff eine mit Bleiacetat getränkte Papierscheibe passieren zu lassen und die entstandene Bleisulfidschwärzung mit vorhandenen genormten Scheiben zu vergleichen.

Die jetzt vorgeschlagene Bestimmungsart ist eine Abänderung des Verfahrens von W. A. Drushel und C. M. Elston²⁾ und gestattet, Mengen von 8—80 γ Schwefelwasserstoff mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \gamma$

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 200 (1934). — ²⁾ Americ. Journ. Science 42, 155 (1916); vergl. diese Ztschrft. 57, 199 (1918).

zu bestimmen. Schwefeldioxyd soll nicht stören. Als Diaphragma wurden Schwarzbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589) verwendet, die durch 1stündiges Liegen in einer gesättigten neutralen Bleiacetatlösung imprägniert und dann im Luftstrom getrocknet wurden. Diese Scheiben halten sich in einem geschlossenen Behälter mehrere Monate unverändert. Die Vergleichsflecken bereitet sich der Verfasser durch Auflösen eines Stahles mit 0,031% flüchtigem Schwefel, da beim Verdünnen einer konz. Natriumsulfidlösung sofort eine namhafte Oxydation von Schwefel eintritt. Die mit Bleisulfid überzogenen genormten Scheiben werden sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt, getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt.

Der handliche Apparat des Verfassers besteht aus einem 1000 *ccm*-Erlenmeyerkolben, der einen 3fach durchbohrten Stopfen trägt. Durch die Bohrungen führen ein Gaseinleitungsrohr für Stickstoff, ein Tropftrichter mit Glashahn und ein aufrechtstehender Rückflußkühler mit dem Ende des Kühlrohres. In dem erweiterten Vorderteil des Kühlrohres liegt ein feuchter Wattebausch zum Zurückhalten von Salzsäuredämpfen. Das Kühlrohr ist mit einem einfach durchlochtem Stopfen verschlossen, der mittels eines dünnen Glasrohres die Absorptionsvorrichtung trägt. Dies ist eine auf einem Gummistopfen sitzende, in der Mitte quer gespaltene Glasröhre von etwa 32 *mm* Durchmesser. Die präparierte Filterscheibe kommt in die Spaltfläche zu liegen. Die Spaltstücke werden mit einem gut sitzenden Gummiring luftdicht aneinander gepreßt. Im unteren Spaltstück liegt zur gleichmäßigen Verteilung des Gases eine Schicht Glasperlen oder grober Sand.

Bei Ausführung des Versuches bringt man die Probe zusammen mit 100 *ccm* destilliertem Wasser in den Lösekolben, spült diesen mit Stickstoff aus und läßt 50 *ccm* reine (arsenfreie) Salzsäure (1:1) durch den Tropftrichter einfließen. Man kann auch 100 *ccm* Phosphorsäure (1:1) oder Schwefelsäure verwenden. In diesem Fall ist der angefeuchtete Wattebausch überflüssig. Den Kolbeninhalt bringt man ins Kochen und leitet bis zur vollständigen Entwicklung des Schwefelwasserstoffs einen Strom Stickstoff mit einem Druck von 5 *mm* durch. Darauf spült man den Apparat etwa 2 Minuten mit dem Stickstoffstrom nach, der auf 30 *mm* Druck verstärkt wird. Die Papierscheiben werden jetzt herausgenommen, wie vorher angegeben gewaschen, getrocknet und verglichen. Kräftigere Flecken vergleicht man bei einer guten Beleuchtung. Die Methode eignet sich zur Untersuchung von rohen und eingemachten Nahrungsmitteln und zur Auffindung kleinster Mengen von Schwefelwasserstoff in Wasser. Wenn die Untersuchung nicht an der Quelle gemacht werden kann, fällt man den Schwefelwasserstoff nach Collins mit festem Cadmiumchlorid aus und verarbeitet den Niederschlag im Laboratorium. Sulfidflecken an der Verzinnung von Konservenbüchsen löst man ab durch Eintauchen der betreffenden Teile in eine kochende Mischung von 20 *ccm* 1%iger Natriumhydroxydlösung und 5 *ccm* Natriumsilicat von 40° Bé, die metallisches Zinn nicht angreift. Die alkalische Sulfidlösung bringt man direkt in den Lösekolben.

Bei Bestimmung größerer Mengen von Schwefelwasserstoff als den angegebenen, z. B. bei der Bestimmung des Schwefels in Zinnauflagen, Verzinnungen muß man eine breitere Absorptionsröhre mit entsprechend größerer Papierscheibe anwenden und die Glasperlenschicht auf etwa 7,5 cm erhöhen, außerdem den Stickstoffstrom verstärken, um den Schwefelwasserstoff weitmöglichst zu verdünnen und dadurch einen gleichmäßigen Flecken zu erzeugen.

Bei der Schwefelbestimmung von Zinnauflagen kann man, wie Lachele mitteilt, eine bisher nicht veröffentlichte Arbeit von G. S. Bohart verwerten, der auf den Boden eines Becherglases eine Scheibe von 25 qcm des Untersuchungsobjektes legt, die Scheibe mit Kupferoxyddrahtstückchen bestreut und 25 ccm 1%ige Natriumhydroxydlösung aufgießt. Bei Zimmertemperatur ist die Auflösung des Zinns in 2 Stunden beendet, beim Erhitzen dauert sie nur wenige Minuten. Die Anwendung einer konzentrierteren Lauge verkürzt die Lösungsdauer nach beiden Arten noch mehr. Nach beendeter Lösung wird die Scheibe abgespritzt, die Lösung in den Entwicklungskolben gebracht und der anwesende Sulfidschwefel wie angegeben bestimmt.

Bemerkungen zur Bestimmung Jod verbrauchender Schwefelverbindungen, des Sulfit-Ions und des in Schwefelwassern neben dem Schwefelwasserstoff vorkommenden Thiosulfat-Ions machen E. Cherbuliez und Anna Herzenstein¹⁾.

Den Schwefelwasserstoff kann man an Cadmiumcarbonat binden, das mit Sulfid beschlagene Cadmiumcarbonat abfiltrieren und kurz auswachen. Man kann dann direkt mit Jodlösung, Stärke und Thiosulfatlösung titrieren.

Für die Bestimmung des Thiosulfat-Ions existieren eigentlich keine spezifischen Methoden. Bei Schwefelwässern bestimmt man den Gesamtjodverbrauch, zieht hiervon das dem Schwefelwasserstoff entsprechende Jod ab und berechnet aus der Differenz diejenige Menge Jod, die dem Thiosulfat-Ion entsprechen soll. Abgesehen davon, daß diese Art der Bestimmung unter peinlichster Ausschaltung des Luftinflusses ausgeführt werden muß, ist auch keine Gewähr dafür geboten, daß neben dem Thiosulfat und Schwefelwasserstoff nicht auch noch andere jodverbrauchende Verbindungen vorhanden sind.

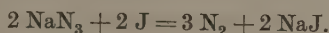
Den qualitativen Nachweis von Thiosulfat erbringt neben dem Jodverbrauch auch die milchige Trübung, die beim Ansäuern der wäßrigen Lösung entsteht, und das Schwarzwerden des Silberthiosulfats. Diese Reaktion wird aber auch durch Natriumhyposulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) hervorgerufen. Das Ausbleiben der milchigen Trübung beim Ansäuern stark verdünnter Lösungen ist aber noch kein Beweis für die Abwesenheit von Thiosulfat.

Das Milchigwerden angesäuerter Thiosulfatlösungen bleibt je nach der Acidität aus verschiedenen Gründen aus. In stark sauren Lösungen erleidet Thiosulfat eine komplizierte Zersetzung, wahrscheinlich zu Poly-

¹⁾ Helv. Chimica Acta 17, 1582 (1934).

thionsäure und schwefliger Säure, ohne Schwefelabscheidung. Verdünnt man 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung mit 2 n-Salzsäure auf 200 *ccm*, so bleibt die Lösung klar und ihre Reduktionsfähigkeit ist nach 24 Stunden fast völlig verschwunden. Eine Thiosulfatlösung, die schwächer ist als 0,001 n, trübt sich beim Ansäuern überhaupt nicht mehr und nach den Versuchen von R. Foerster und R. Vogel¹⁾ wird eine weniger verdünnte, beim Ansäuern milchig gewordene Thiosulfatlösung beim Stehen allmählich wieder klar.

Während in konzentrierteren Lösungen das Thiosulfat-Ion am Auftreten einer Schwefeltrübung beim Ansäuern erkannt werden kann, bleibt diese Reaktion bei starker Verdünnung aus. In diesem Fall kann zur Erkennung des Thiosulfats die von F. Raschig²⁾ entdeckte und von F. Feigl³⁾ näher untersuchte Reaktion von Natriumazid mit Jod dienen:



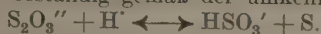
In verdünnter Lösung wirken diese beiden Körper praktisch nicht aufeinander ein. Die Reaktion wird aber enorm beschleunigt durch freien und gebundenen Schwefelwasserstoff, durch Thiosulfat, Rhodanid und Hyposulfit. Dagegen verhalten sich Sulfite, Sulfate, Tetrathionate und eine ganze Menge anderer Schwefelverbindungen inaktiv.

Diese katalytische Wirkung des Thiosulfats kann zu einer annähernden Bestimmung dieses Ions (besonders neben Sulfit-Ion) verwertet werden, denn in einer stark verdünnten Lösung wirkt die Katalyse ungefähr proportional der Konzentration des Thiosulfat-Ions. Gibt man zu einer Lösung, die neben Thiosulfat einen großen Überschuß an Azid enthält, tropfenweise Jodlösung, so findet neben der katalytischen Zersetzung des Azids auch eine Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat bis zur Zersetzung des Katalysators statt. Die Jodfärbung verschwindet nicht mehr oder nur noch sehr langsam. Hält man die Versuchsbedingungen genau ein, so erhält man für den induzierten Jodverbrauch bei dem nachfolgenden Versuch auf 0,1—0,2 *ccm* Jodlösung reproduzierbare Werte.

Man gibt zu 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung 0,2 g Natriumazid und einige Tropfen Stärkelösung und titriert mit 0,01 n-Jodlösung, bis die Bläuung $\frac{1}{2}$ Minute bestehen bleibt. Die Verfasser erzielten dabei die folgenden Ergebnisse:

0,01 n-Thiosulfatlösung auf 1000 vorhanden <i>ccm</i> .	2	6	11,7	15
0,01 n-Jodlösung verbraucht <i>ccm</i>	0,9	2,0	4,0	5,2

Wie bereits oben erwähnt, ist eine sehr verdünnte Thiosulfatlösung bei dem p_H -Wert 6 beständig gemäß der umkehrbaren Gleichung



Thiosulfat bildet sich sogar quantitativ zurück aus äquivalenten Mengen

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 155, 161 (1926). — ²⁾ Diese Ztschrft. 74, 369 (1928). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 48, 2088 (1915); vergl. diese Ztschrft. 60, 343 (1921).

von kolloidalem Schwefel und Schwefeldioxyd, wie die nachfolgenden Versuche beweisen.

Versetzt man 1 *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung mit 1 *ccm* n-Salzsäure und verdünnt die milchig gewordene Mischung mit Wasser zu 1 *l*, so ist nach 1 Stunde die Schwefeltrübung vollständig verschwunden. Aber die Reduktionswirkung und das Katalysationsvermögen haben nach 24 Stdn. keine Veränderung erfahren.

Stellt man eine kolloidale 0,0001 n-Schwefellösung her durch Vermischen von 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung in 50 *ccm* Wasser mit der äquivalenten Menge von Schwefelwasserstoffwasser, Zusatz von 11 *ccm* 0,01 n-Bisulfatlösung (10%iger Überschuß) und Auffüllen des Ganzen auf 1000 *ccm*, so ist nach ungefähr 1 Stunde die durch den kolloidalen Schwefel verursachte Trübung praktisch verschwunden und die Lösung hat ein Katalysationsvermögen erlangt, das ihr vorher vollkommen fehlte.

Als eine der empfindlichsten qualitativen Prüfungen auf schweflige Säure bezeichnen die Verfasser die Reaktion nach E. Votoček¹⁾, Entfärbung von Fuchsin und Rückbildung desselben durch Zusatz von Formaldehyd. Danach konnten sie noch schweflige Säure in einer Menge von 2—3 *ccm* 0,01 n-Bisulfatlösung in 1000 *ccm* nachweisen.

Entsprechend den bei Thiosulfat gemachten Angaben läßt sich der qualitative Nachweis der schwefligen Säure bestätigen und sogar eine annähernde Bestimmung ermöglichen, wenn man die schweflige Säure bei einem p_H -Wert von 6—7 durch Zusatz von kolloidaler Schwefellösung in Thiosulfat überführt und dessen Existenz durch die „katalytische“ Titration mit Jodlösung in Gegenwart von Natriumazid auswertet.

In einer anschließenden Arbeit²⁾ versuchen die Verfasser den Beweis zu erbringen, daß in dem Schwefelwasser von Pistany außer Sulfid, Thiosulfat und Schwefelwasserstoff noch eine andere reduzierende Schwefelverbindung enthalten ist, auf deren Anwesenheit möglicherweise die therapeutische Wirkung des Schwefelwassers beruht.

Bei der jodometrischen Titration des Schwefelwassers von Pistany, so wie es dem Boden entsprang, wurde durch Einfließenlassen in überschüssige Jodlösung ein Gesamtjodverbrauch von im Mittel 42,5 *ccm* 0,01 n-Jodlösung für 1000 *ccm* Wasser erhalten. Der dem Sulfidschwefel (H_2S) entsprechende Jodverbrauch war 32,5 *ccm*, es bleiben also 10 *ccm* 0,01 n-Jodlösung auf 1000, die den anderen Schwefelverbindungen entsprechen. Beim Einlaufenlassen des durch Cadmiumcarbonat von Sulfid befreiten Wassers in überschüssige Jodlösung wurden aber nur 5—8 *ccm* Jodlösung auf 1000 *ccm* Wasser verbraucht. Während der Filtration fand also eine teilweise Oxydation der restlichen Schwefelverbindungen (Restschwefel) statt. Dieser Restschwefel besaß eine deutlich ausgeprägte, wenn auch nur etwa halb so starke katalysierende Wirkung wie Thiosulfat auf die Natriumazid-Jodreaktion.

Der Restschwefel unterschied sich von Thiosulfat auch durch seine Unbeständigkeit. Das sulfidfreie Wasser verbrauchte im frischen Zu-

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 40, 414 (1907); vergl. diese Ztschrft. 68, 279 (1926). — ²⁾ Helv. Chimica Acta 17, 1587 (1934).

stand etwa doppelt so viel Jod als nach 6 Stunden und fast nichts mehr nach 24 Stunden, zu gleicher Zeit war auch das Katalysationsvermögen verschwunden. War dem Schwefelwasser aber vor oder nach der Behandlung mit CdCO_3 Thiosulfat zugesetzt worden, so änderte sich der Jodverbrauch nur sehr langsam. In allen Eigenschaften glich der Restschwefel dem Natriumhyposulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).

Das in den Badebecken zum Gebrauch gelangende Thermalwasser hatte natürlich auf dem Weg von der Quelle ab fast den ganzen Schwefelwasserstoff verloren, aber der dem Restschwefel entsprechende Jodverbrauch war fast derselbe geblieben wie in dem frischen Wasser. Die Verfasser schließen daraus, daß der Schwefelwasserstoff den Restschwefel auf dem Transportweg vor Oxydation geschützt hat und dabei verschwunden ist und daß die noch vorhandenen Schwefelverbindungen von bisher noch unbekannter Zusammensetzung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$? W. M. H.) die Ursache der therapeutischen Wirkung des Schwefelwassers von Pistany sind.

W. M. Hartmann.

Jod. Die colorimetrische Bestimmung von Jod durch Messung der Jodstärkebläuung ist neuerdings von Helen Quincy Woodard¹⁾ wieder bearbeitet worden.

Das Wesen der Jodstärkereaktion ist noch nicht geklärt. Die Verfasserin ist der schon vertretenen Meinung, daß die blaue Farbe zum Teil durch eine Absorption von Kaliumtrijodid durch die Stärke hervorgerufen wird, denn die blaue Farbe einer alkoholischen Jodstärkelösung wird durch Zusatz geringer Mengen von Kaliumjodid vertieft bis zu dem Punkt, da alles freie Jod in Kaliumtrijodid übergeführt ist. Durch weiteren Zusatz von Kaliumjodid wird eine Veränderung des kolloidalen Zustandes der Blauverbindung hervorgerufen, durch welchen auch eine Änderung der Tiefe und der Tönung der Blaufarbe erfolgt. In einer Jodstärkelösung, die 2,5% Alkohol, 0,5% Stärke und 1,8–5 mg Jod in 100 ccm enthält, wird die blaue Farbe bei steigendem Kaliumjodidzusatz rasch vertieft, bis das Verhältnis Kaliumjodid zu Jod 0,35 erreicht hat. Weiterer Zusatz von Kaliumjodid verursacht anfangs noch eine weitere geringe Vertiefung der Blaufärbung, die dann nach Purpur umschlägt und immer röter und auch schwächer wird. Das genannte Verhältnis Kaliumjodid zu Jod darf also nicht unterschritten und auch nicht wesentlich überschritten werden, wenn eine Änderung der Farbtönung vermieden werden soll. Rötliche Tönungen der Jodstärkebläuung folgen nicht dem Beerschen Gesetz.

Die Stärkekonzentration muß bei der vorgeschlagenen colorimetrischen Jodbestimmung ebenfalls berücksichtigt werden. Bei Versuchen mit Lösungen, die 2,4 mg Jod und 20 mg Kaliumjodid, bzw. 5,1 mg Jod und 40 mg Kaliumjodid in 100 ccm enthielten, wurde die tiefste Bläuung erzielt, wenn auf 1 mg Jod 40 mg Stärke zugesetzt worden war. Die verwendete Stärkelösung war $\frac{1}{2}\%$ ig, aus löslicher Stärke bereitet, und war wirksam, so lange sie nur schwach opaleszierend war. Die Stärkelösung mußte aber jeden dritten bis vierten Tag erneuert werden.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 331 (1934).

Anwesenheit von Salzen, wie Natriumchlorid, -nitrat und -sulfat und Calciumchlorid, die in 0,1 n-Konzentration zugegen sind, verursacht in Jodstärkelösungen, die auf 1 mg Jod nur 8 mg Kaliumjodid enthalten, einen geringen Mehrbefund, der aber nicht auftritt, wenn die Jodstärkelösungen 10% Kaliumjodid enthalten. Freie Schwefelsäure und Salpetersäure verursachen aber in beiden Fällen einen Mehrbefund, der bei der hohen Kaliumjodidkonzentration anscheinend durch Einwirkung der Säuren auf Kaliumjodid innerhalb der kurzen Zeit von 3 Minuten auftritt, die zwischen Säurezusatz und Ablesung liegt. Sobald der p_H -Wert der untersuchten Lösungen infolge Anwesenheit von Dinatriumphosphat oder wenig Natriumhydroxyd 7 übersteigt, treten ebenfalls große Fehler auf.

Als wichtigste Fehlerquelle bei der analytischen Ausführung der Jodstärkereaktion erwies sich aber die Dissoziation der Jodstärke-Verbindung. Die Richtigkeit der durch colorimetrischen Vergleich erhaltenen Resultate hängt von der Jodkonzentration der Vergleichslösung ab, wie das ja schon bei der colorimetrischen Bestimmung anderer Körper festgestellt worden ist. Wenn der Jodgehalt der zu untersuchenden Lösung größer ist als der der Vergleichslösung, so wird zu viel Jod gefunden und umgekehrt zu wenig, wenn die Vergleichslösung stärker ist. Man ist also gezwungen, Korrekturen anzubringen, die von der Verfasserin in einer Kurventafel zusammengestellt sind. Die Kurve A gilt für Jodlösungen, die 2,5% Alkohol und 0,5% Stärke enthalten, während die Vergleichsflüssigkeit dieselben Mengen Alkohol und Stärke neben 2,5 mg Jod in 100 ccm enthält. Hier ist der Korrektionsfaktor nahezu konstant, sobald die Jodkonzentration 5 mg in 100 ccm erreicht. Die Colorimetrierung von kaliumjodidfreien Lösungen mit weniger als 1,5 mg Jod/100 ccm ist nur in Sonderfällen möglich, weil die Dissoziation zu groß und der Einfluß etwaiger Beimengungen zu stark ist. Kurve B zeigt die Korrekturen an für Jodlösungen, die 0,5% Stärke neben 8 mg Kaliumjodid für jedes mg Jod enthalten und verglichen werden mit einer Lösung von 2,5 mg Jod und 20 mg Kaliumjodid in 100 ccm 0,5%iger Stärkelösung. In diesem System ist die Dissoziation bedeutend geringer wie vorher, und es lassen sich daher auch Jodmengen bis herab zu 0,5 mg Jod in 100 ccm genau bestimmen. Für Lösungen, die 10% Kaliumjodid enthalten, ist die Kurve C nahezu dieselbe wie B, nur ist der Korrektionsfaktor hier etwas größer.

Für die maßanalytische Bestimmung von Jod-Ionen nach dem Verfahren von K. Fajans¹⁾ gelang es E. A. Koósis²⁾ zwei geeignete Farbstoffe aufzufinden, das Diaminechtbordeaux 6 BS und Diaminechtviolett BBN. Mit letzterem gelingt auch die Bestimmung von Jod-Ionen neben Chlor-Ionen in saurer Lösung.

Die Maßanalysen wurden bei Tageslicht mit 0,1 n-Kaliumjodid- und Silbernitratlösungen ausgeführt. Die Titerstellung beider Lösungen

¹⁾ Chem. Ztg. 47, 427 (1923); K. Fajans und O. Hassel, Ztschrft. f. Elektrochem. 29, 495 (1923); vergl. diese Ztschrft. 64, 351 (1924). — ²⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. 221, 318 (1934).

erfolgte gravimetrisch nach F. P. Treadwell¹⁾. Die Farbstoffe gelangten als 0,1%ige wäßrige Lösung, sorgfältig filtriert, zur Anwendung, von der Kaliumjodidlösung je 10 und 20 *ccm.* Das Verhältnis $\text{KJ}:\text{AgNO}_3$ war 10:9,62. Diaminechtbordeaux 6 BS, in einer Menge von 4–8 Tropfen verwendet, färbt Kaliumjodidlösungen violettrosa, beim Äquivalenzpunkt schlägt diese Farbe nach Gelblichgrün um. Die mit 10–20 Tropfen Diaminechtviolett BBN versetzte Kaliumjodidlösung wird rötlichviolett und beim Äquivalenzpunkt ausgesprochen gelblichgrün. Beide Farbumschläge können an der Oberfläche des Reaktionsgemisches besonders gut beobachtet werden. Das ausgeschiedene Silberjodid absorbiert nach dem Äquivalenzpunkt die Farbstoffe sehr stark. Die Beleganalysen zeigen Werte, die um höchstens 0,04 *ccm* unter dem gefundenen Wert von 9,62, bzw. 19,24 *ccm* Silbernitratlösung liegen.

Für den umgekehrten Vorgang, d. h. zur titrimetrischen Bestimmung der Silber-Ionen sind die Farbstoffe infolge des unscharfen Farbumschlags nicht geeignet. Aus demselben Grund lassen sich auch Chlor- und Brom-Ionen nicht damit titrieren.

In saurem Medium war nur Diaminechtviolett BBN als Indikator brauchbar. Die Versuchslösungen von 10 und 20 *ccm* 0,1 n-Kaliumjodidlösung waren auf 50 *ccm* mit Wasser verdünnt und 0,08 n an Essigsäure bzw. 0,004 n an Salpetersäure, bzw. 0,002 n an Schwefelsäure. Die erhaltenen Werte waren ebenso gut als im neutralen Medium, dasselbe gilt für den Farbumschlag.

Diaminechtviolett BBN (15–20 Tropfen einer 0,1%igen wäßrigen Lösung) ist auch als Indikator geeignet für die Titration von Jod-Ionen neben Chlor-Ionen. Je 10 bis 20 *ccm* der 0,1 n-Kaliumjodidlösung, enthaltend 0,02–0,14 g Chlor-Ionen, ergaben in neutraler Lösung bei der Titration Werte zwischen 0,1218 bis 0,1222, bzw. 0,2437 und 0,2441 g Jod gegenüber dem gravimetrisch ermittelten von 0,1221, bzw. 0,2442 g.

Bei Anwesenheit von Brom-Ionen tritt der Farbumschlag von Diaminechtviolett erst weit nach Erreichung des Äquivalenzpunktes ein. In saurem Medium bis zu den vorher angegebenen Säurekonzentrationen kann Jod-Ion neben Chlor-Ionen ebenfalls mit Diaminechtviolett titriert werden, nur ist dann der Farbumschlag nicht so scharf ausgeprägt.

W. M. Hartmann.

Eine Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd beruht nach P. Woog, R. Sigwalt und J. de Saint-Mars²⁾ auf der Erkennung einer krystallinischen Trübung, die in dem Schwefeldioxyd bei starker Abkühlung je nach dem Wassergehalt bei einer genau festgelegten Temperatur eintritt.

Die Kenntnis des Wassergehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd ist für den Techniker von Wichtigkeit, denn bei einem 0,2% übersteigenden Gehalt an Wasser kann das Schwefeldioxyd die metallischen Teile der chemischen Apparatur stark angreifen. Zu der Schnellbestimmungsmethode kamen die Verfasser durch die Beobachtung, daß beim einfachen

¹⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 609, 617 (1923). — ²⁾ Bull. soc. chim. de France [4] 53, 1522 (1933).

Abdunsten von flüssigem Schwefeldioxyd infolge der entstehenden Temperaturerniedrigung in dem bleibenden Rest eine Trübung entsteht, wenn der Wassergehalt eine bestimmte Konzentration erreicht hat. Von einem bestimmten geringen Wassergehalt ab entsteht aber auch die Trübung schon durch Temperaturerniedrigung allein, zuerst da, wo die Flüssigkeitsoberfläche die Gefäßwand berührt. Sofort danach erscheinen die Flecken von Schwefligsäurehydrat auch in der ganzen Flüssigkeit und steigen dann schnell an die Oberfläche. Die Verfasser heben nun mit flüssigem Schwefeldioxyd von verschiedenem bekannten Wassergehalt die jeweils vorhandenen Temperaturen beim Auftreten der krystallinischen Trübung (diese Erscheinung benannten sie den Trübungspunkt) festgelegt und damit eine Grundlage geschaffen, auf der das Wasser in flüssigem Schwefeldioxyd von unbekanntem Gehalt bestimmt werden kann.

Arbeitsweise. Man benutzt ein verstopftes Probeglas von 25 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser, kühlt es in einem Eis-Kochsalz-Gemisch auf etwa -18°C ab, läßt unter Schutz vor Luftfeuchtigkeit etwa 50 ccm flüssiges Schwefeldioxyd einfließen und ersetzt den Stopfen so schnell als möglich durch einen Stopfen von weichem Kautschuk, durch den ein Thermometer für niedrige Temperaturen bis in das Schwefeldioxyd ragt. Das so beschickte Glas bringt man in auf etwa -20°C abgekühltes Aceton, das sich in einem doppelwandigen, durchsichtigen Gefäß nach d'Arsonval befindet. Das Aceton wird jetzt durch ganz langsames Eintragen von Kohlensäureschnee abgekühlt und währenddessen durch einen Rührer in Bewegung gehalten, damit die Temperaturerniedrigung gleichmäßig auf das Probeglas übergreift. Das Schwefeldioxyd in dem Probeglas hält man ebenfalls im Kreisen durch Bewegen des Thermometers, dem der weiche Kautschuk einen gewissen Spielraum läßt. Jedesmal, wenn das Thermometer ein Absinken der Temperatur um 1°C anzeigt, nimmt man das Probeglas heraus und beobachtet rasch seinen Inhalt. Sobald eine Krystallbildung, gefolgt von einer Flockenabscheidung, einsetzt, notiert man die angezeigte Temperatur.

Den Wassergehalt des untersuchten flüssigen Schwefeldioxyds kann man aus der nachfolgenden Zahlenzusammenstellung ersehen, die von den Verfassern auf Grund einer Untersuchung von Schwefeldioxyd mit bekanntem Wassergehalt aufgestellt worden ist. Sie verwendeten dabei die Methode der Absorption mittels Phosphorpentoxyds.

Trübungspunkt bei $^{\circ}\text{C}$	Wasser %	Trübungspunkt bei $^{\circ}\text{C}$	Wasser %
0	0,04	-40,8	0,28
0	0,069	-35,6	0,32
-71	0,095	-32,7	0,35
-67	0,11	-28,6	0,40
-58,2	0,146	-25,6	0,43
-55,2	0,175	-21,7	0,49
-45	0,23	-18	0,59

Bei einem Wassergehalt unter 0,07% entsteht keine Flockenbildung, reines Schwefeldioxyd erstarrt bei etwa -75°C .

Die Verfasser bemerken noch, daß ein etwaiger Schwefelsäuregehalt des flüssigen Schwefeldioxyds keinen Einfluß auf das Erscheinen des Trübungspunktes ausübt und daß ihre weiteren Versuche der Erforschung eines Zusammenhangs zwischen dem verschiedenen auftretenden Trübungspunkt und der elektrischen Leitfähigkeit gelten. W. M. Hartmann.

Schwefelbestimmung. Für die Bestimmung des Gesamtschwefels in Erzen empfiehlt G. Galfajan¹⁾ die Zinkoxyd-Soda-Methode, bei der weder Porzellan- noch Platintiegel angegriffen werden. Man mischt 0,5–1 g der Probe mit der 6fachen Menge eines Gemisches von 1 Teil Natriumcarbonat und 4 Teilen Zinkoxyd im Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt langsam bis zur hellen Rotglut, die man 20 Minuten einhält. Nach dem Abkühlen wird die nur zusammengebackene Masse in 100–150 *ccm* heißes Wasser gebracht. Man erhitzt zum Kochen und filtriert dann. Das Filtrat wird schwach salzsauer gemacht und mit Bariumchlorid oder Benzidin gefällt.

Die Schwefelbestimmung in Sulfiden, Pyriten und Blenden führt J. Homme²⁾ nach der Methode von O. Brunck³⁾ durch Verbrennung im elektrischen Ofen aus. 1 g der bis zu 50% Schwefel enthaltenden Substanz wird in einem Porzellanschiffchen mit 2 g Kobaltoxyd und 3 g Natriumcarbonat gut gemischt, mit einer dünnen Lage Natriumcarbonat überdeckt und in ein Verbrennungsrohr von 20 *mm* Durchmesser eingeschoben. Man leitet Sauerstoff durch, 2–3 Blasen in der Sekunde, und heizt den elektrischen Ofen mit einem Strom von 300 W auf höchstens 1000°C . Die Verbrennung dauert bei Pyrit 20 und bei Zinkblende 40 Minuten. Nach beendeter Verbrennung läßt man das Schiffchen an der Luft, nicht im Ofen abkühlen, zerdrückt den Inhalt nach Übergießen mit 50 *ccm* heißem Wasser, filtriert unter Saugen ab und wäscht mit 50 *ccm* heißer 2%iger Sodalösung aus. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt. Gesamtdauer einer Analyse etwa 2 Stunden; die volumetrische Ausführung erfordert noch weniger Zeit.

In hochgeschwefelten Stählen bestimmt L. D. Hewitt⁴⁾ den Schwefel durch Lösen der Stahlspäne mit 50%iger Salzsäure in einem Schwefelbestimmungsapparat, Auffangen des Schwefelwasserstoffs in Cadmiumlösung, die mit 30 *ccm* konz. Salzsäure angesäuert, in eine glasierte Porzellanschale übergespült und dort mit eingestellter Jodlösung titriert wird.

W. M. Hartmann.

Ein Beitrag zum Studium der Metaphosphorsäure stammt von A. Travers und Chu⁵⁾. Das Problem der Metaphosphorsäure, das

¹⁾ Mineral. Rohstoffe (russ.) 8, 19 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2106 (1934). — ²⁾ Przemyśl. Chem. 18, 84 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3012 (1934). — ³⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 18, 1560 (1905); vergl. diese Ztschrft. 50, 271 (1911). — ⁴⁾ Foundry Trade Journ. 51, 80 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3993 (1934). — ⁵⁾ Helv. Chimica Acta 16, 913 (1933).

mit zu den schwierigsten in der anorganischen Chemie gehört, ist bis heute noch nicht einwandfrei geklärt. Es bedarf noch eingehender Studien, ehe man sich über das Wesen und die Bildung dieser Säure vollständig im klaren ist. Die Verfasser sind nun der Ansicht, daß man sich bei der Untersuchung über die Bildung der Metaphosphorsäure zu sehr auf physikalisch-chemische Methoden gestützt und die rein chemischen dabei vernachlässigt hat.

Die Verfasser gehen nun dazu über, die von ihnen ausgearbeitete Methode zur Trennung der Ortho-, Meta- und Pyrophosphate näher zu beschreiben. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Fällung oben genannter Phosphate mittels Zinksulfats, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ammonchlorid und einem bestimmten p_H -Wert. Besonders letzterer Faktor ist zu berücksichtigen, da die Trennung der drei Phosphate mit dem gleichen Fällungsmittel nur bei Innehaltung eines ganz bestimmten p_H -Wertes möglich ist. Hält man sich z. B. innerhalb einer p_H -Grenze von 3,7—4,7, so kann man das Pyrophosphat quantitativ als $Zn_2P_2O_7$ ausfällen. Die Fällung muß bei Gegenwart eines Überschusses an 10%iger NH_4Cl -Lösung vorgenommen werden. Das ausgefällte Zinkpyrophosphat wird nun in Salpetersäure gelöst und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Dabei geht P_2O_7 -Ion in PO_4 -Ion über und dieses fällt bei dem p_H -Wert 7 als NH_4ZnPO_4 aus und kann abfiltriert, ausgewaschen und acidimetrisch (durch Umwandlung in primäres Orthophosphat) titriert werden. Im Filtrat des Zinkpyrophosphates, in dem der Überschuß des Fällungsmittels ($ZnSO_4$) enthalten ist, kann durch Neutralisation bis zum p_H -Wert 7 das Orthophosphat als NH_4ZnPO_4 ausgefällt werden. Infolge des Überschusses an NH_4Cl fällt das Metaphosphat nicht aus. Nach Abfiltrieren des Orthophosphats (NH_4ZnPO_4) bleibt nur noch das Metaphosphat in Lösung, das nun auch in Orthophosphat übergeführt und als NH_4ZnPO_4 ausgefällt werden kann. Diese Trennungsmethode wurde auf Gemische von Na_2HPO_4 , $Na_4P_2O_7$ und Metaphosphat angewendet. Die mit der Methode erzielten Resultate waren sehr befriedigend.

Weiterhin haben nun Travers und Chu das Verhalten der auf verschiedenem Wege gewonnenen Metaphosphorsäure studiert. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, daß die Metaphosphorsäure, die man z. B. aus $(NH_4)_2HPO_4$ durch Glühen bis zur schwachen Rotglut erhält, sich genau so verhält wie die, die durch Einwirkung von P_2O_5 auf kaltes Wasser entsteht.

Am Schluß ihrer Ausführungen haben sich Travers und Chu mit der käuflichen Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*) befaßt und dabei folgende Feststellungen gemacht: 1. Diese Säure ergibt einen gleichen Methylorangetiter, einerlei, ob die Titration in der Kälte oder nach längerem Erhitzen vorgenommen wurde. Der Gehalt an P_2O_5 , den man durch Titration gegen Methylorange ermittelt hat, entspricht keineswegs dem Gehalt an P_2O_5 , den man durch Bestimmung als NH_4ZnPO_4 gefunden hat. 2. Nach fortgesetztem Erhitzen — 10 Stunden am Rückflußkühler — oder im Autoklaven bei $120^\circ C$ — mit darauffolgendem Abkühlen erhält man einen Phenolphthaleintiter, der 3mal so groß als

der Methylorangetiter ist. Dieses ungewöhnliche Verhalten führen die Verfasser darauf zurück, daß die käufliche Säure, wie sie festgestellt haben, beträchtliche Mengen Natriummetaphosphat enthält; dieses setzt sich nach der Gleichung $\text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4$ zu primärem Orthophosphat um. Dieses Salz verbraucht beim Titrieren gegen Phenolphthalein noch Lauge, wenn für Methylorange schon der Neutralpunkt erreicht ist. Die Verfasser weisen in diesem Zusammenhang auf eine Mitteilung von A. Bettendorff¹⁾ hin, die besagt, daß ein Gehalt an Na bis zu 15% in der käuflichen Phosphorsäure als normal zu betrachten ist. Der Zusatz des Natriumsalzes erfolgt, um die Härte der „Stangen“ der Metasäure zu vergrößern. Eine Analyse ergab bis zu 13,8% Na, entsprechend 61,2% NaPO_3 . Die Ausführungen von Travers und Chu liefern somit einen wertvollen Beitrag zur Klärung des Problems der Metaphosphorsäure, insbesondere verdient die Trennungsmethode der drei verschiedenen Phosphate besondere Beachtung.

F. Neumüller.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

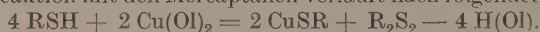
Mercaptane. Über eine quantitative Mercaptanbestimmung mit Cuprichloridlösungen berichten W. A. Schulze und L. V. Chaney²⁾. Der Analysengang verläuft folgendermaßen: 1. Die Cuprichloridlösung wird hergestellt durch Auflösen von 147 g Kupfersulfat und 135 g Kochsalz in 718 g destilliertem Wasser. 2. Eine 0,1 n- KMnO_4 -Lösung wird hergestellt. 3. Die Reaktionsflaschen mit eingeschlifften Stopfen werden mit Propagas oder mercaptanfreien Kohlenwasserstoffgasen oder sauerstofffreiem Stickstoff durchgeblasen, um den Sauerstoff zu entfernen. 4. 8 ccm des auf Mercaptan zu prüfenden Benzins und 10 ccm der Kupferlösung werden in eine Flasche A gefüllt, während die Luft durch einen Strom inerten Gases daraus verdrängt wird. 5. Während 30—45 Sekunden schüttelt man die verschlossene Flasche stark und läßt dann 1 Minute absitzen. 6. Während des Absitzens werden in 2 andere Flaschen B und C ungefähr 1 ccm Orthophosphorsäure und 30 ccm siedendes destilliertes Wasser gefüllt. In die Flasche B, welche als Farbstandard während der Titration benutzt wird, gibt man ferner mittels Pipette 2 ccm Kupferlösung und 1 Tropfen 0,1 n- KMnO_4 -Lösung zu. Der Farbumschlag wird als Endpunkt für die folgenden Titrationen benutzt. 7. Mit einer gasdurchspülten Pipette werden 2 ccm der behandelten Kupferlösung aus Flasche A in die Flasche C gegeben und sofort mit 0,1 n- KMnO_4 -Lösung bis zu einem Endpunkt ähnlich der Blindprobe in Flasche B titriert. Die erste bleibende Blaufärbung wird als Endpunkt genommen.

¹⁾ Diese Ztschrft. 27, 24 (1888). — ²⁾ Nat. Petrol. News 25, 37 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3368 (1933).

G. R. Bond¹⁾ beschreibt eine quantitative Schnellbestimmung von Mercaptanen. Der Methode liegt die Beobachtung zugrunde, daß beim Hinzufügen einer Ceresinlösung von Kupferoleat zu einer Mercaptane enthaltenden Gasolinprobe, eine Entfärbung der dunkelgrünen Oleatlösung und Bildung eines gelben Niederschlages erfolgt. Beim kleinsten Überschuß der Oleatlösung erscheint dann eine deutlich grüne Farbe. Die Bestimmung nach der neuen Methode dauert nur 2—5 Minuten. Es wurden untersucht n-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, Heptyl-, Benzyl- und m-Thiokresol-mercaptan.

Kupferoleat. Das Kupferoleat wurde hergestellt durch genaue Neutralisation von Elaidin mit Natriumhydroxyd und Fällen in warmer verdünnter Lösung mit annähernd der theoretischen Menge an Kupfernitrat und Auswaschen des Niederschlages. Die Lösung wurde bereitet mit Ceresin, frei von Oxydationsprodukten; sie enthält ungefähr 4 g Kupfer im Liter. Das Kupfer wurde jodometrisch bestimmt. Die Lösung ist im Dunkeln gut haltbar und so lange brauchbar, als sie klar ist.

Die Reaktion mit den Mercaptanen verläuft nach folgender Gleichung:



1 Kupfer = 2 Mercaptanschwefel.

Die Mercaptane wurden durch Differenzwägung mittels einer Lunge-Pipette in einer gewogenen Menge Naphtha aufgelöst; gemessene Mengen dieser Lösung wurden mit derselben Naphtha auf 50 ccm gebracht und als Teste benutzt.

Analysenmethode. Eine abgemessene oder abgewogene Menge Gasolin wird in einem Schüttelcylinder mit der Kupferoleatlösung aus einer Bürette in kleinen Portionen versetzt und geschüttelt. Beim Endpunkt entsteht eine schwach grüne Färbung, die selbst bei beträchtlichen Niederschlagsmengen gut sichtbar ist. Gegebenenfalls filtriert man durch ein trockenes Filter. Zum Blindversuch verwendet man dasselbe Gasolin — mit alkoholischer Kalilauge gewaschen — und titriert auf dieselbe Farbtiefe. Es werden dabei ungefähr 0,10—0,15 ccm Lösung verbraucht werden.

$$\% \text{ Mercaptanschwefel} = \frac{(\text{ccm Cu-oleat} - \text{Blind}) \times g\text{Cu/ccm} \times 1,009 \times 100}{\text{Gew. der angew. Lösung (Gasolin)}}$$

Freier Schwefel, Phenol oder o-Kresol, Naphthensäuren, Schwefelkohlenstoff, Octylen (frei von Peroxyd), organische Disulfide waren ohne Einfluß auf das Resultat. Schwefelwasserstoff, bezw. dessen Salze können mit Cadmiumchloridlösung entfernt werden.

Bei einem Gehalt an Mercaptan zwischen 0,0007 und 0,06% ist die Abweichung ungefähr 0,0002%, eine Genauigkeit, die alle bisherigen Methoden weit übertrifft.

Im Vergleich mit der Silbernitratmethode nach P. Borgstrom und E. E. Reid²⁾ und der Jodmethode nach J. R. Sampey und E. E. Reid³⁾ gibt die neue Methode wesentlich bessere Werte. Die Jodmethode

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 257 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 186 (1929). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 3404 (1932); vergl. diese Ztschrft. 96, 459 (1934).

kommt der beschriebenen Methode in ihren Werten am nächsten, wenn man während 20 Minuten lebhaft schüttelt und langsam einen kleinen Überschuß von Thiosulfat zugibt. Der Endpunkt wird dann scharf.

O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

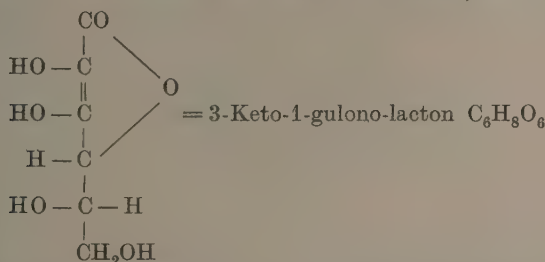
1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. F. Neumüller.

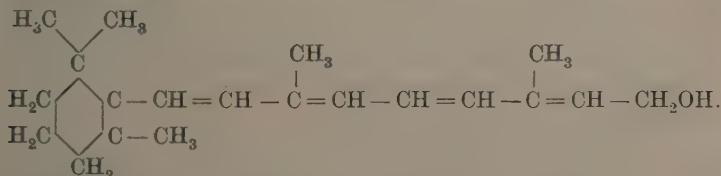
Vitamine¹⁾. Mit der chemischen Auswertung der Vitamine haben sich A. L. Bacharach und E. Lester Smith²⁾ befaßt. Sie geben zunächst einen Überblick über die chemische Zusammensetzung, bezw. über die Konstitution der Vitamine. Vitamin B₁ scheint die Formel C₁₂H₂₀O₂N₄S oder C₁₂H₁₆O₂N₄S zuzukommen. Vitamin B₁ hat basische Eigenschaften, obwohl es kein primäres Vitamin ist. Charakteristisch ist der mit Alkali abspaltbare Schwefelgehalt. In 1000 Teilen waren bei Trockenhefe 0,016 Teile, bei Weizenkeimen 0,005 Teile und bei Frischhefe 0,004 Teile enthalten. Vitamin B₂ ist wahrscheinlich identisch mit Lactoflavin. Ihm scheint die Formel C₁₇H₂₀O₂N₄ zuzukommen.

Vitamin C ist identisch mit der Ascorbinsäure, der die Formel



zukommt. 1000 Teile frischen Paprikas enthielten 2 Teile Ascorbinsäure; die entsprechenden Zahlen betragen für Citronen- und Orangensaft 0,5–0,75 Teile, für Kartoffeln (frisch) 0,15 Teile und für Milch 0,025 Teile.

Beim Vitamin A handelt es sich offenbar um ein Oxydationsteilprodukt des Carotins. Vitamin A kommt die Formel C₂₀H₃₀O und folgende Konstitution zu



¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 102, 70, 146 (1935). — ²⁾ Analyst 59, 70 (1934).

Vitamin D ist ein dem Ergosterin isomerer Körper. Die Kenntnis des fettlöslichen Vitamins E ist nicht ausgedehnt.

Chemisch läßt sich Vitamin B₁ durch folgende Methode erfassen: Störende Stoffe werden zunächst durch Norit (eine aktive Kohle) und Salicylsäure beseitigt. Die Vitaminlösung wird dann mit Phosphorwolframsäure gefällt und der entstehende Niederschlag mit Zink und Salzsäure reduziert. Die dabei auftretende Braunfärbung ist eine Funktion von Vitamin B₁. Die Verfasser konnten allerdings mit dieser Methode keine befriedigenden Ergebnisse erzielen. — Vitamin C ist eine stark reduzierende Substanz, die zweckmäßig mit Hilfe von 2-6-Dichlorophenol-indophenollösung¹⁾ titriert wird. Die Bezssonoff-Reaktion²⁾ halten die Verfasser zum Nachweis von Vitamin C für zu unspezifisch. Zum chemischen Nachweis von Vitamin E und D stehen Reaktionen nicht zur Verfügung. Eingehend befassen sich die Verfasser mit dem chemischen Nachweis von Vitamin A. Auf Grund ihrer genauen Kenntnis der Carr-Priceschen-Antimontrichlorid-Reaktion³⁾ mit Vitamin A nehmen sie zu dieser Prüfung wie folgt Stellung: In der Mehrzahl der Fälle deutet eine starke Blaufärbung bei der Reaktion hohen, geringe Blaufärbung geringen Vitamin B-Gehalt an. Die Intensität der Blaufärbung steht bei Lebertran nicht in direktem Verhältnis zu der Konzentration in den zur Prüfung verwendeten Lösungen. Der Grund, warum die Farbkurve keine gerade Linie bildet, ist in der Anwesenheit von störenden Stoffen in dem verseifbaren Anteil zu suchen. Die Verfasser weisen weiterhin noch auf sehr zahlreiche andere Gesichtspunkte hin, die hier jedoch nicht wiedergegeben werden können. Hervorgehoben sei nur die Ansicht der Verfasser, daß die Reaktion gut reproduzierbar ist, sofern man sich bei der Ausführung der Reaktion an die Vorschriften der englischen Pharmacopoe hält. Die Blaufärbung läßt sich spektrophotometrisch gut definieren.

Mit der Titration von Vitamin C in Zitronen- und Orangensäften hat sich A. H. Bennett⁴⁾ befaßt. Der Verfasser hat sich der Methode von J. Tillmans⁵⁾ bedient, die auf der Entfärbung der blaugefärbten Lösung des 2-6-Dichlorophenol-indophenols beruht. Konserven von Citrusprodukten, die der Luft ausgesetzt waren, verloren ihr Reduktionsvermögen überaus rasch, während bei Ausschluß von Sauerstoff die Abnahme des Reduktionsvermögens zwar nicht verhindert, jedoch stark verzögert wird. Zur Einstellung der Indophenollösung verwendet der Verfasser das von J. Tillmans, P. Hirsch und R. Vaubel⁶⁾ vorgeschlagene Verfahren, das in folgender Weise ausgeführt wird: 25 ccm der annähernd 0,001 n-Indikatorlösung werden in Gegenwart von 5 ccm gesättigter Oxalatlösung mit einer 0,002 n-Ferro-Ammoniumsulfatlösung, die 0,004 n-Schwefelsäure enthält, titriert, bis die Färbung verschwindet.

R. Strohecker.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 215 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 76, 382 (1929). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 83, 231 (1931); 85, 106 (1931); 95, 93 (1933). — ⁴⁾ Analyst 59, 91 (1934). — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 214 (1933). — ⁶⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 65, 145 (1933).

Über die Anwendung von Selen bei der Phosphor- und Stickstoffbestimmung in Phosphatiden berichtet F. E. Kurtz¹⁾. Der Verfasser hat das von M. F. Lauro²⁾ ausgearbeitete Verfahren (Anwendung von Selen zur Stickstoffbestimmung bei der Kjeldahlisierung) mit Erfolg zur Stickstoffbestimmung in Phosphatiden benutzt. Auf diese Weise ist es möglich, sowohl Stickstoff als auch Phosphor in ein und derselben Einwage zu bestimmen, was eine Ersparnis an Zeit und Material ergibt. Der Verfasser hat an einem Beispiel die Brauchbarkeit der Methode bewiesen und den Arbeitsgang wie folgt beschrieben:

8,6393 g eines handelsüblichen Eileicithins werden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und auf 100 ccm aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung bringt man in einen Kjeldahlkolben (800 ccm), versetzt mit 5 g Kaliumsulfat und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ab. Zu dem Rückstand gibt man 20 ccm Schwefelsäure und 0,2 g Selen und digeriert mit kleiner Flamme, bis eine klare Lösung entstanden ist, was nach etwa 15 Minuten der Fall ist; hierauf setzt man das Erhitzen mit größerer Flamme noch etwa 15–20 Minuten fort. Nach dem Erkalten bestimmt man den Stickstoff in üblicher Weise. Den Rückstand von der Stickstoffbestimmung filtriert man, säuert das Filtrat an und versetzt mit 30 g Ammonnitrat. Hierauf fällt man den Phosphor als Ammoniumphosphormolybdat, löst den Niederschlag und fällt erneut als Magnesiumphosphat. Die so erhaltenen Resultate stimmen sehr gut mit den nach den üblichen Methoden erhaltenen überein.

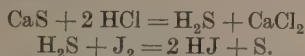
F. Neumüller.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. F. Neumüller.

Eine Schnellmethode zur Bestimmung des Schwefels in Hochofenschlacken geben R. N. Golowaty und P. S. Sawjalow³⁾ bekannt. Da der Schwefel in den Schlacken vorwiegend als Calciumsulfid vorhanden ist und nach ihren verschiedenen Untersuchungen höchstens zu 0,04% als Calciumsulfat vorkommt, so gründen die Verfasser die Methode auf die Reaktion:



In 200–250 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser gibt man 10 ccm Jodlösung, und 3 ccm Salzsäure (D 1,19) und setzt 0,7–1 g der Schlacke unter Umrühren zu. Dann gibt man noch 10–12 ccm Salzsäure (D 1,19) zu, verschließt den Kolben und schüttelt 2–3 Minuten energisch, worauf man das Jod mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Die Methode dient zur Schwefelbestimmung in frischen Schlacken, denn nach dem Liegen der Schlacken erhält man niedrigere Werte.

W. Dehio.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 260 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 96, 298 (1934); 100, 328 (1935). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 8, Nr. 6, 502 (1934).

Zur Bestimmung der Stickoxyde in Kokereigasen veröffentlicht F. A. Ignatenko¹⁾ eine Zusammenstellung der nach den bekanntesten Methoden in verschiedenen Werken ausgeführten Untersuchungen. Die gleichmäßigsten Werte ergab die Methode nach P. Schuftan²⁾, bei welcher die Differenzen nur 0,0002—0,00038% betragen. Die Empfindlichkeit der Methode schwankt zwischen 10^{-4} und $5 \cdot 10^{-5}$ Vol.-%.

Ignatenko leitet das Gas aus dem Abzugsrohr durch einen mit Watte gefüllten Trockenturm, von dort durch ein mit CaCl_2 gefülltes U-Rohr und dann durch eine Waschflasche mit Kalilauge und weiter durch eine solche mit 10%iger Schwefelsäure. Aus der letzteren gelangt das gereinigte Gas in ein Rheometer, wo es gemessen wird. Es tritt dann in ein Oxydationsgefäß, in das aus einem Rheometer Sauerstoff zur Oxydation von NO zu NO_2 (1 Teil auf 2 Teile Gas) eingeleitet wird, und geht dann durch drei mit der Reagenslösung beschickte Waschflaschen in eine Gasuhr. Als Reagens- und Absorptionsflüssigkeit benutzt Ignatenko mit aktiver Kohle entfärbte essigsäure m-Phenylendiaminlösung. Er macht darauf aufmerksam, daß es zum Gelingen der Bestimmung nötig ist, das Gas erst 12–15 Stunden durch die trockne und leere Apparatur zu leiten, da sonst von ihr auch Stickoxyde adsorbiert werden.

Zur colorimetrischen Bestimmung wurde eine Lösung von 3 g NaNO_2 im Liter verwendet, aus ihr wurden Standardlösungen mit Gehalten von 0,1, 0,25 und 1 ccm hergestellt und je nach dem Gehalt an Stickoxyden in dem Gas benutzt. Die colorimetrische Bestimmung kann in jedem Colorimeter ausgeführt werden, da aber die Lichtdurchlässigkeit von der Schichthöhe abhängt und die Konzentration der Lösungen umgekehrt proportional zur Schichthöhe ist, so ergibt sich die Konzentration der zu untersuchenden Lösung aus folgender Formel: $C = \frac{C_i \cdot h_i}{h}$, wobei

C_i die Konzentration der Standardlösung, h_i deren Schichthöhe im Colorimeter, und h die Schichthöhe der untersuchten Lösung bedeutet.

Aus der Formel

$$\text{NO} = \frac{0,01 \cdot h_i \cdot \alpha \cdot 1000 \gamma}{h \cdot \beta \cdot V}$$

oder

$$\text{NO} = \frac{h_i \cdot \alpha \cdot 10 \gamma}{h \cdot \beta \cdot V} \text{ ccm/ccm}$$

errechnet sich der Gehalt an Stickoxyden. Hierbei bedeuten V die Menge des Gases, α die Verdünnung der Reagenslösung, β die angewendete Menge derselben zum Vergleich und γ die Anzahl ccm der Standardlösung.

W. Dehio.

Phosphate und phosphorhaltige Düngemittel. Die Lumineszenzerscheinungen bei Phosphaten haben F. Mach und P. Lederle³⁾

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **3**, Nr. 6, 512 (1934). — ²⁾ Brennstoffchemie **13**, 104 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 344 (1934). — ³⁾ Die Phosphorsäure **2**, 623 (1932).

eingehend studiert. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, daß es mit Hilfe der ultravioletten Strahlen möglich ist, Thomasmehle und Rohphosphate voneinander zu unterscheiden. Als Lichtquelle diente den Verfassern eine Hanauer Analysenquarzlampe mit eingebautem Schwarzglasfilter aus Nickeloxydglas. Die Beobachtung wurde bei festen Stoffen im auffallenden Licht vorgenommen, wobei als Unterlage der zu prüfenden Substanz schwarzes Mattpapier diente. Uhrgläser haben sich infolge ihrer Eigenfluorescenz nicht bewährt. Die Untersuchung von Lösungen wurde in Reagensgläsern aus Quarz ausgeführt. Die Verfasser haben nun eine Anzahl von Thomasmehlen und Rohphosphaten auf ihr Verhalten im ultravioletten Licht beobachtet und kamen dabei zu folgendem Ergebnis:

	Farbe des Leuchtens	Stärke
Thomasmehle	keine	keine
Rhenaniaphosphat	veilchenblau	stark
Florida-Rohphosphat	ockergelb	sehr stark
Algier-Rohphosphat	ockergelb	stark
Auslandsphosphat unbekannter Herkunft	ockergelb	sehr stark
Lahnphosphat	dunkelbraun	schwach
Lahn-Roterde	dunkelbraun	schwach
Superphosphat	schmutzig violett	stark
Tricalciumphosphat (Merek)	violett	stark
Tricalciumphosphat (selbst bereitet) .	dunkelblau	schwach
Dicalciumphosphat	schmutzig violett	schwach
Magnesiumphosphat	bläulichweiß	sehr stark
Eisenphosphat	schwarzblau	schwach
Aluminiumphosphat	bläulichweiß	schwach

Aus obiger Tabelle ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit Ausnahme von Thomasmehl alle Phosphate mehr oder weniger deutliche Lumineszenzerscheinungen zeigen. Diese Tatsache dürfte die Möglichkeit ergeben, Rohphosphate in Thomasmehlen ohne chemische Untersuchung nachzuweisen. Algier-, bezw. Floridaphosphat konnte noch in einer Menge von 10% in Thomasmehlen gefunden werden, während der Nachweis der an und für sich sehr schwach fluorescierenden Lahnphosphate auf diesem Weg nicht möglich war. Die Verfasser versuchten diesen Mangel dadurch zu beheben, daß sie die die Luminescenz verursachenden Stoffe mit verschiedenen Lösungsmitteln isolierten. Als Lösungsmittel dienten Wasser, 1 und 10%ige Salzsäure, Alkohol und Äther. Während die wäßrigen Auszüge keinerlei charakteristische Fluorescenz zeigten, verhielten sich die Salzsäureauszüge ähnlich wie die festen Proben. Die Alkohol- und Ätherauszüge dagegen zeigten bei allen Phosphaten, also auch beim Thomasmehl starke Luminescenz. Eine Unterscheidung der Lahnphosphate von den Thomasmehlen ist daher auf diesem Weg nicht

möglich. Die Verfasser weisen ferner darauf hin, daß auch noch andere Phosphate vorkommen können, die dasselbe Verhalten wie Lahnphosphate zeigen.

Bei den in Alkohol und Äther löslichen, stark fluoreszierenden Stoffen, insbesondere bei Thomasmehlen, handelt es sich um Körper organischer Natur, die bei näherer Untersuchung als Schmieröle identifiziert werden konnten und aller Wahrscheinlichkeit nach während des Mahlprozesses in die Thomasmehle gelangten. In Anbetracht der winzigen Mengen — auf 1 Doppelzentner entfallen im Höchstfall etwa 30 g — ist eine Verminderung der Löslichkeit der Thomasmehlphosphorsäure als Folge dieser Verunreinigung nicht zu erwarten. Immerhin ist es wünschenswert, das Verhalten der Phosphate im ultravioletten Licht an weiterem Material zu prüfen.

Eine Vorschrift zur Analyse der Rohphosphate stammt von A. Suchier¹⁾. Die von W. R. Austin²⁾ angegebenen 28 Möglichkeiten zur Bestimmung von P_2O_5 in Phosphaten haben den Verfasser veranlaßt, sich mit diesem Problem näher zu befassen und eine geeignete Methode auszuarbeiten. Als Grundlage seiner Studien und Versuche, denen das Prinzip der Methode von R. Fresenius, C. Neubauer und E. Luck³⁾ zu Grunde liegt, dienten die in den letzten 30 Jahren erschienenen Arbeiten, insbesondere diejenigen von H. Neubauer, G. Jörgensen, K. K. Järvinen, B. Schmitz, D. Balarew. Wenn auch streng genommen der absolut richtige Wert für P_2O_5 nicht festgestellt werden kann, da es zur Zeit keine Methode zur Gegenkontrolle gibt, so dürften die mit der Methode Suchier gefundenen Werte dem wahren Gehalt an P_2O_5 ziemlich nahe kommen. Der Verfasser selbst hat die Methode bereits 5 Jahre lang in der Praxis angewendet. Sie hat sich bei der Analyse von Rohphosphaten (Gafsa, Constantine, Pebble) bestens bewährt.

Die Vorschrift lautet nach den Angaben von Suchier:

Gesamtphosphorsäure. 5 g der bei 105° getrockneten Substanz werden im 500 ccm-Meßkolben mit 50 ccm Königswasser übergossen und annähernd zur Sirupdicke eingedampft. Zwecks Abscheidung der Kieselsäure wird gegen Ende auf dem Sandbad erhitzt. Der Rückstand, der nach dem Erkalten fast erstarrt sein soll, wird mit 10 ccm Salpetersäure (D 1,2; etwa 32%ig) und 50 ccm destilliertem Wasser aufgenommen und etwa 1 Minute aufgeköcht. Nach dem Erkalten wird mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trocknes Filter gegossen. 50 ccm des klaren Filtrates (= 0,5 g) werden mit etwa 250 ccm Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 ccm für je 0,1 g P_2O_5) und auf dem Wasserbad 3 Stunden hindurch auf 60–65° erwärmt. Nach etwa 10stündigem Stehen wird durch ein kleines Filter gegossen. Bei Phosphaten deren P_2O_5 -Gehalt höher als 35% ist, wird das Filtrat (ohne Waschflüssigkeit) durch erneutes Erwärmen auf 60–65° und Zugabe von etwa 100 ccm Molybdänlösung auf die Vollständigkeit der Ausfällung

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **43**, 313 (1930). — ²⁾ Americ. Fertilizier **57**, Nr. 6 (1922); Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung **A 3**, 205 (1924). — ³⁾ Diese Ztschrft. **10**, 133 (1871).

geprüft. Man wäscht den Niederschlag durch 5–6maliges Dekantieren mit je 20 *ccm* einer salpetersäurehaltigen Ammonitratlösung (siehe S. 226) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. [Prüfung auf CaO erfolgt durch Versetzen von 1 *ccm* Waschwasser mit etwa 0,5 *ccm* Schwefelsäure (30%ig) und 2 *ccm* Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf.] Der Rückstand wird im Becherglas mit etwa 80–100 *ccm* 2,5%igem Ammoniak gelöst und hierauf durch dasselbe Filter gegossen. Sollten sich kleinere Anteile des gelben Niederschlages nicht lösen, so gibt man zweckmäßig tropfenweise 10%iges Ammoniak hinzu, bis die gelbe Farbe auf dem Filter verschwunden ist. Hierauf wäscht man mit heißem destillierten Wasser so lange nach, bis das Volumen der Flüssigkeit 200–250 *ccm* beträgt. Die Phosphatlösung wird nun auf etwa 80° erwärmt und gegen Methylrot (3 Tropfen einer Lösung von 0,2 *g* in 100 *ccm* Alkohol) oder Lackmuspapier (beide Indikatoren haben annähernd das gleiche Umschlagsintervall) neutralisiert. Um die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks zu neutralisieren, versetzt man die Lösung zuerst unter gutem Umrühren mit etwa 10 *ccm* konz. Salzsäure und gibt sodann vorsichtig 10%ige Salzsäure zu bis zur schwach sauren Reaktion (deutliche Rotfärbung!). Hierauf fügt man etwa 2 *g* festes reinstes Ammoniumchlorid sowie 25 *ccm* schwach saure Magnesiamischung hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Sollte sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat abscheiden, so muß vorsichtig so lange verdünntes, 10%iges Ammoniak (D 0,96) zugegeben werden, bis der Niederschlag gerade wieder in Lösung gegangen ist. Hierauf versetzt man mit etwa 2 *ccm* 0,5%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung und erhitzt bis nahe an den Siedepunkt. Alsdann wird durch allmähliches Zusetzen von 2,5%igem Ammoniak die Phosphorsäure als Magnesium-Ammoniumphosphat ausgefällt. Man hat hierbei darauf zu achten, daß die Temperatur möglichst nahe dem Siedepunkt bleibt. Es ist daher notwendig unter andauerndem Rühren mit einem Glasstab die ersten 100 *ccm* Ammoniak zunächst in kleinen Anteilen von je 5 *ccm* zuzusetzen, bis der sich abscheidende Niederschlag deutlich krystallin erscheint. Die weiteren Anteile können auf je 10–15 *ccm* erhöht werden, bis im ganzen etwa 130–150 *ccm* hinzugefügt sind und die Farbe der Lösung deutlich nach Violettsa umschlägt. Die noch heiße Flüssigkeit stellt man bedeckt etwa 5 Minuten bei Zimmertemperatur beiseite, fügt hierauf noch etwa 80 *ccm* konz. Ammoniak (22–24%ig) hinzu und filtriert nach 2stündigem Stehen. Um den Niederschlag stets in krystallinischer Form zu erhalten, ist es zweckmäßig, daß man in dem Augenblick, in welchem die Lösung die erste schwache Trübung zeigt, mit dem Glasstab die Gefäßwand beim Umrühren öfters berührt. Die Flüssigkeit wird zunächst durch einen Neubauer-Platintiegel dekantiert, der Niederschlag mit 2,5%igem Ammoniak in den Tiegel gespült, mit weiteren 100 *ccm* 2,5%igen Ammoniaks gewaschen und im elektrischen Ofen 2mal je 10–15 Minuten bis zur Gewichtskonstanz bei 1000–1100° geglüht. Es bleibt ein weißer Rückstand von $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zurück. (An Stelle der Neubauer-Platintiegel

wären auch Porzellan-Sintertiegel der Berliner Porzellanmanufaktur zu verwenden.)

Suchier weist nun darauf hin, daß die angeführte Methode nur unter den angegebenen Bedingungen brauchbare Resultate liefert, wobei ganz besonders Temperatur, Zeit und Konzentration einzuhalten sind. Fernerhin eignet sich die Vorschrift nur für die Untersuchung von Rohphosphaten mit einem P_2O_5 -Gehalt von 25–38%, und zwar für eine Einwage von 5 g, von welcher je 0,5 g zur Analyse verwendet werden. Bei Phosphaten von über 38% P_2O_5 (Südseephosphaten, Ozeanphosphaten) dürfen nur 0,4 g zur Analyse verwendet werden.

Lösungen: 1. Molybdänlösung¹⁾: 150 g reines, fein pulverisiertes Ammoniummolybdat werden in einer Literflasche in 500 ccm Wasser gelöst. Die Lösung gießt man in 1 l Salpetersäure (D 1,2, also etwa 32%ig), fügt 400 g Ammoniumnitrat hinzu, verdünnt das Ganze mit destilliertem Wasser auf 2 l, läßt 24 Stunden bei etwa 35° stehen und filtriert.

2. Waschlösigkeit für Molybdänniederschläge: 32 ccm Salpetersäure (D 1,2) und 30 g NH_4NO_3 werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt.

3. Ammoniak 2,5%ig: 5 Vol. NH_4OH (24%ig, D 0,91) werden mit 45 Vol. destilliertem Wasser verdünnt.

4. Magnesiamischung: „Neutrale“ (schwach saure, siehe Literatur) Magnesialösung nach B. Schmitz²⁾: Man löst 55 g krystallisiertes Magnesiumchlorid in etwa 150 ccm destilliertem Wasser, gibt 105 g Ammoniumchlorid zu und füllt nach Zusatz von 10 ccm 10%iger Salzsäure auf 1 l auf.

Faktoren für die Umrechnung bei Rohphosphaten:

von $Mg_2P_2O_7$ auf P_2O_5 0,6379, log 80477,

von P_2O_5 auf $Ca_3(PO_4)_2$ 2,185, log 33924.

A. Suchier weist noch auf weitere Literatur³⁾ hin.

Über die Bestimmung der säureunlöslichen Bestandteile in Rohphosphaten hat C. Ahrens⁴⁾ einen ausführlichen Bericht veröffentlicht. Die Aufstellung der Gesamtanalyse eines Rohphosphates erfordert auch die genaue Bestimmung der säureunlöslichen Bestandteile, die als „Sand“ oder als „Säureunlösliches“ bezeichnet werden. Die bisher üblichen Methoden der Sandbestimmung mit Salzsäure leiden aber nach Angabe des Verfassers an einem grundsätzlichen Fehler und ergeben zu niedrige Werte. Der Grund ist darin zu suchen, daß infolge der Gegenwart von Fluorcalcium ein Teil der Kieselsäure in flüchtiges Fluorsilicium verwandelt wird und der Bestimmung entgeht.

Diese Beobachtung haben bereits P. Jannasch und H. Weber⁵⁾ gemacht und W. T. Schrenk und W. H. Ode⁶⁾ haben daraufhin eine

¹⁾ P. Wagner, Chem. Ztg. 19, 1419 (1895). — ²⁾ Diese Ztschrft. 65, 50 (1924/25). — ³⁾ K. K. Järvinen, diese Ztschrft. 44, 333 (1905); G. Jörgensen, diese Ztschrft. 45, 287 (1906); 50, 337 (1911); B. Schmitz, diese Ztschrft. 45, 512 (1906); 65, 46 (1924/25); Z. Karaoglanow, diese Ztschrft. 57, 497 (1918). — ⁴⁾ Superphosphate 5, 136 (1932). — ⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 32, 1670 (1899); vergl. diese Ztschrft. 82, 346 (1930). — ⁶⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 201 (1929); vergl. diese Ztschrft. 82, 346 (1930).

Methode zur Bestimmung der Kieselsäure in Flußspat ausgearbeitet, die darauf beruht, daß man Kieselsäure enthaltenden Flußspat mit Säure und überschüssiger Borsäure behandelt. Eine Verflüchtigung der Kieselsäure als Fluorsilicium kommt hierbei nicht mehr in Frage, da das Fluor als BF_3 entweicht. Als Lösungsmittel kann man Salzsäure, Perchlorsäure oder Schwefelsäure verwenden. Schrenk und Ode halten jedoch Perchlorsäure für vorteilhafter, weil das entstehende Calciumperchlorat leichter löslich ist, während Caliumsulfat sich infolge seiner Schwerlöslichkeit nicht so gut auswaschen läßt. Ahrens hat nun die oben angeführte Methode auf fluorhaltiges Rohphosphat angewendet und zwei Vorschriften ausgearbeitet, die sehr befriedigende Resultate ergaben. Verwendet wurden Perchlorsäure p. a. (D 1,12; 20%ig), Salzsäure D.A.B. 6 (D 1,24) und reine krystallisierte gepulverte Borsäure. Perchlorsäure, bezw. Salzsäure wurden mit dieser Borsäure bei 50° gesättigt; dabei lösen 60 *ccm* Perchlorsäure etwa 4 g, 60 *ccm* Salzsäure etwa 3 g Borsäure auf.

Methode 1. 2 g des feingemahlenden Phosphats werden zu 60 *ccm* der Perchlorsäure-Borsäurelösung zugefügt, die sich in einem Jenaer Becherglas von 200 *ccm* Inhalt befindet. Das Gemisch wird auf dem Asbestdrahtnetz zunächst bei aufgelegtem Uhrglas, dann nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung im offenen Glase eingedampft, bis weiße Dämpfe von Perchlorsäure entweichen. Man erhitzt hierauf noch 5 Minuten. Sollte dabei das Flüssigkeitsvolumen zu klein werden und die Lösung zu stoßen beginnen, so setzt man 5 *ccm* Wasser zu und dampft wieder bis zu reichlicher Entwicklung von Perchlorsäuredampf ab. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich Calciumphosphat aus und die Farbe der Lösung, die durch organische Substanzen anfangs dunkelbraun war, hellt sich auf. Nach beendigter Einwirkung läßt man wenige Minuten erkalten, fügt zunächst 100 *ccm* Wasser, dann 10 *ccm* Salzsäure hinzu, erwärmt bei aufgelegtem Uhrglas 10 Minuten zum Kochen, filtriert heiß, wäscht mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, verascht das Filter in einem gewogenen Platinschälchen, glüht über dem Bunsenbrenner kräftig und wägt.

Methode 2. 2 g des feingemahlenden Phosphats werden zu 60 *ccm* der Salzsäure-Borsäurelösung, die sich in einem 200 *ccm*-Jenaer Becherglas befinden, zugefügt und zunächst wie in 1 behandelt. Nachdem die Lösung etwa zur Hälfte abgedampft ist, empfiehlt es sich, da leicht Stoßen eintritt, den Becher in ein Wasserbad einzuhängen und hierin bis auf etwa 5 *ccm* einzudampfen; man gibt dann nochmals 5 *ccm* Wasser hinzu und dampft wieder auf etwa 5 *ccm* ab, verdünnt dann mit 100 *ccm* Wasser, fügt noch 10 *ccm* Salzsäure zu und verfährt weiter, wie unter 1 beschrieben.

Ahrens hat nach den oben angegebenen Vorschriften, sowie nach der alten Methode eine Reihe der verschiedensten Rohphosphate untersucht und die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengestellt. Aus diesen Daten ist ohne weiteres ersichtlich, daß die alte Methode Minderbefunde bis zu 2% aufweist, während die Verfahren mit Perchlorsäure und Salzsäure gleichwertige Resultate ergeben. Das Arbeiten mit Perchlorsäure

ist bequemer und rascher ausführbar (2–3 Stunden), hat aber den Nachteil der Verwendung eines teuren Reagenses.

Um die Zuverlässigkeit der eben angeführten Methoden noch weiter zu bekräftigen hat Ahrens noch Versuche mit reinem Fluorcalcium und reinem Quarz ausgeführt. Die erhaltenen Resultate beweisen auch hier einwandfrei die Brauchbarkeit der Methoden. Am Schluß seiner Ausführungen weist der Verfasser noch auf eine Arbeit von W. E. Tischtschenko und M. M. Raines¹⁾ hin, die eine wertvolle Bestätigung obiger Ausführungen ist.

Beiträge zur Frage des Zurückgehens der citratlöslichen Phosphorsäure im Rhenaniaphosphat stammen von K. Scharrer²⁾. Vor einiger Zeit hat N. v. Bittera³⁾ bereits auf die bei der Gehaltskontrolle der Rhenaniaphosphate an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure auftretenden Differenzen zwischen den Ergebnissen der Werksanalysen und den Untersuchungen der Versuchsstationen hingewiesen. Er sprach dabei die Vermutung aus, daß diese Unterschiede nicht auf Fehler bei der Bestimmung der Phosphorsäure zurückzuführen seien, sondern darauf, daß sich während der Lieferung und Lagerung ähnliche chemische Vorgänge wie beim Superphosphat abspielen könnten. L. Dwořak⁴⁾ konnte durch Versuche feststellen, daß beim Lagern der Rhenaniaphosphate tatsächlich eine Verminderung des Gehaltes an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure eintritt, die außerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegt. K. Scharrer hat nun gleichfalls in dieser Richtung Versuche angestellt, die die von Dwořak gemachten Beobachtungen bestätigen. Allerdings waren die Differenzen bedeutend geringer, was seine Ursache darin haben dürfte, daß Dwořak die Düngerproben in offenen Gefäßen aufbewahrt hat, während bei Scharrers Versuchen die Proben sich in mit Korkstopfen versehenen Glasgefäßen befanden. Der Verfasser untersuchte 15 Proben Rhenaniaphosphat neuerer Fabrikation, und zwar wurden die Proben sofort, nach Ablauf eines viertel, halben, dreiviertel und ganzen Jahres untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Gehalte an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure durchweg am Ende des Versuches etwas geringer waren als bei Beginn; doch lagen die Unterschiede größtenteils (bei 10 von 15 Proben) innerhalb des Analysenspielraumes. Bei 5 Proben überschritten die Differenzen die zulässigen Fehlergrenzen (0,3% P_2O_5). Auf Grund dieser Versuche weist der Verfasser darauf hin, daß eine sachgemäße Lagerung, die die Düngemittel vor allem vor Feuchtigkeit schützt, die bisherigen Differenzen ausgleicht, bezw. daß die geringen Verminderungen an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure wohl kaum von praktischer Bedeutung sein werden.

Eine Arbeit über die Citronensäurelöslichkeit der Thomasschlacken-Phosphorsäure hat Th. Dunkel⁵⁾ veröffent-

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B Journ. angew. Chem. (russ.) 4, 523 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 1931 (1932). — ²⁾ Landw. Vers.-St. 111, 1 (1931). — ³⁾ Fortschritte d. Landw. 2, 417 (1927). — ⁴⁾ Fortschritte d. Landw. 2, 587 (1927). — ⁵⁾ Stahl u. Eisen 47, 1205 (1927),

licht. Die von N. Blome¹⁾ vertretene Ansicht, daß die Zeitdauer der Abkühlung der Konverterschlacke einen Einfluß auf den Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure hat, glaubt der Verfasser nicht bestätigen zu können. Seiner Meinung nach ist eine Erhöhung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure nur durch Zusatz von Kieselsäure zum Roheisen zu erreichen. Allerdings muß eine möglichst vollkommene Auflösung und Verteilung der Kieselsäure in der Thomasschlacke stattfinden. Dies bewerkstelligt man am besten dadurch, daß man durch den das Bad durchströmenden Wind ein Durchrühren veranlaßt.

Über die Konstitutionsänderung von Tricalciumorthophosphat nach dem Schmelzen haben A. Travers und Bauer²⁾ berichtet. Die Verfasser machten die Feststellung, daß die Löslichkeit von Tricalciumphosphat in 2%iger Citronensäure nach dem Schmelzen beträchtlich größer ist. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß beim Schmelzprozeß eine teilweise Umwandlung des Salzes in Tetracalciumphosphat, unlösliches Metaphosphat und Calciumoxyd vor sich geht.

Über die Bewertung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel auf Grund ihrer Löslichkeit in Citronen- und Salpetersäure berichtet K. Bamberg³⁾. Die Frage, welchen Einfluß die Basizität der Düngephosphate und die End- p_H -Werte der Auszüge auf die Löslichkeit der Phosphorsäure in 2%iger Citronensäurelösung ausüben, hat der Verfasser einer eingehenden Prüfung unterzogen. Auf Grund zahlreicher Laboratoriumsversuche, die in Tabellen zusammengefaßt sind, kommt er zu dem Ergebnis, daß die 2%igen Citronensäureauszüge von Thomasmehlen einen End- p_H -Wert von 3,5–4 haben und daß diese erheblichen p_H -Differenzen auf die Resultate nicht ohne Einfluß sind. Die untersuchten Rhenaniaphosphate ergeben ähnliche Resultate. Eine Bewertung von Gafsaosphaten durch 2%ige Citronensäurelösung ist nicht zulässig, da die Löslichkeitsverhältnisse hinsichtlich des p_H -Wertes ganz andere sind wie beim Thomasmehl. Die von R. Hartleb⁴⁾ vorgeschlagene Bewertung der Thomasmehle nach der Löslichkeit in 1,0332%iger Salpetersäure gibt jedoch nach Angaben von P. Wagner⁵⁾ sowie nach eigenen Versuchen andere Resultate als die 2%ige Citronensäurelösung.

Über die Citronensäurelöslichkeit der Phosphate haben J. D'Ans, F. Pohle und W. Schuppe⁶⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Das Ergebnis der zahlreichen Untersuchungen kann dahin zusammengefaßt werden, daß es bei der Bestimmung des Düngewertes der Phosphate für genaue pflanzenphysiologische Arbeiten richtiger wäre, die „Beweglichkeit“, d. h. die wahre Löslichkeit zugrunde zu legen und nicht, wie es bisher der Fall war, die Citronensäurelöslichkeit. Allerdings sind für derartige Untersuchungen immer mehrere Bestimmungen

¹⁾ Stahl u. Eisen **30**, 2161 (1910). — ²⁾ Helv. Chimica Acta **16**, 918 (1933). — ³⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **10**, 100 (1927). — ⁴⁾ Ztschrft. f. öffentl. Chem. **24**, 63 (1918); vergl. diese Ztschrft. **57**, 583 (1918). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **31**, 136 (1918); vergl. diese Ztschrft. **57**, 583 (1918). — ⁶⁾ Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **32**, 70 (1933).

notwendig. Für eine wirklich genaue Beurteilung des Düngewertes hat man den ganzen Verlauf der Kurve zu berücksichtigen. Auch ist auf die Anwesenheit von etwaigen Beimischungen wie z. B. von Kalk usw. zu prüfen. Nähere Einzelheiten sind aus der Originalarbeit zu entnehmen.

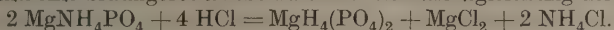
Zur Ausführungsform der „Citratmethode“ hat A. Suchier¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, die zu einer möglichen Vereinfachung der Konventionsmethode führen soll. Die an und für sich einfache Methode zur Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in Superphosphaten (Citratmethode) kann noch dadurch vereinfacht werden, daß sowohl die analytische Waage, als auch die Neubauer-Platintiegel in Wegfall kommen. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Gewichtsanalyse durch die Maßanalyse ersetzt, d. h. die Citratmethode bleibt im ersten Teil in ihrer seitherigen Form erhalten, während der aus der Citratlösung ausgefällte Magnesium-Ammonium-Phosphatniederschlag nicht mehr gewogen, sondern titrimetrisch bestimmt wird.

Andere Autoren haben bereits Verfahren auf ähnlicher Grundlage ausgearbeitet, jedoch wurden hierbei die von der Großindustrie gestellten Anforderungen, nämlich Genauigkeit und Schnelligkeit zu wenig berücksichtigt. Der Verfasser hat eine Reihe von Versuchen angestellt, die lediglich den Zweck hatten, die in bezug auf Zeit und gleichmäßige gute Resultate besten Bedingungen herauszufinden und dann die nachfolgende Methode ergaben:

20 g Superphosphat werden in einen Stohmannkolben von 1 l Inhalt gebracht, mit 800 ccm Wasser übergossen und $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Schüttelapparat bei 38 und 40 Touren/Min. geschüttelt. Nach dem Auffüllen zur Marke wird nochmals durchgeschüttelt und filtriert. 50 ccm des klaren Filtrates werden mit 50 ccm Ammoncitratlösung und 25 ccm Magnesialösung ausgefällt, nach $\frac{1}{4}$ Stunde in den Rührapparat eingespannt und 30 Minuten ausgerührt. Es ist ganz besonders darauf zu achten, daß nach Zugabe der 50 ccm Citratlösung das Glas gut umgeschüttelt wird, bis keine Schlieren mehr auftreten, da die Ausfällung des Magnesium-Ammonium-phosphatniederschlages in krystallinischer gut filtrierbarer Form nur dadurch erreicht wird, daß die Magnesialösung zu einer gut durchgemischten Lösung gegeben wird. Der Niederschlag wird nun auf einen Glasfiliertiegel (Schott und Genossen, Jena), Type 1 G 3, möglichst in einem Gusse abgesaugt, der in dem Glase haftende Rest mit etwa 70 ccm destilliertem Wasser (Gummiwischer) in kleinen Portionen nachgespült und gut abgesaugt. Der Niederschlag wird sodann mit etwa 50 ccm destilliertem Wasser von Zimmertemperatur quantitativ in das zum Ausrühren verwendete Becherglas gewaschen und mit einem Überschuß von 0,25 n- oder 0,5 n-Salzsäure unter Umrühren versetzt. Bei Verwendung von 0,25 n-Salzsäure legt man 30 ccm (genau gemessen!) bei Verwendung von 0,5 n-Salzsäure 15 ccm vor, setzt 0,3 ccm Methylorange-Lösung (1:1000) zu, wäscht mit möglichst wenig destilliertem Wasser nach, so daß das Volumen der zu titrierenden Flüssigkeitsmengen nur wenig voneinander abweicht, und titriert mit genau gestellter 0,25- oder

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 42, 990 (1929).

0,5 n-Natronlauge zurück. Suchier gibt der Titration mit 0,5 n-Natronlauge bzw. Salzsäure den Vorzug, da der Umschlagspunkt schärfer ist. Es muß hierbei soweit titriert werden, daß der letzte Rotstich verschwunden ist und eine braungelbe Farbe auftritt. Reaktionsgleichung der Titration:



Aus einer dem Original beigelegten Tabelle ist zu ersehen, daß die Resultate der titrimetrischen Methode mit denen der gravimetrischen Methode sehr gut übereinstimmen und die Fehlergrenze höchstens 0,15% beträgt.

A. Suchier¹⁾ hat in einer zweiten Mitteilung eine weitere Vereinfachung der Citratmethode berichtet und eine Waschapparat beschrieben, die sich in der Praxis außerordentlich gut bewährt hat und die besonders für Reihenanalysen zu empfehlen ist.

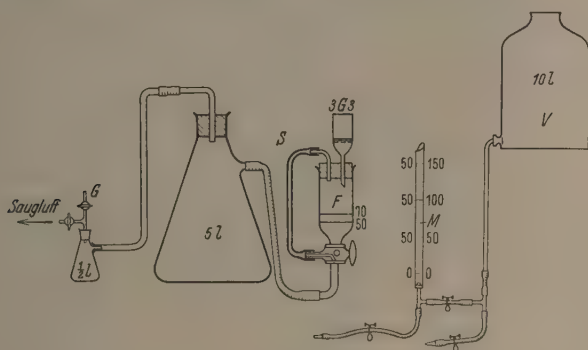


Abb. 19.

Die Apparatur (Abb. 19) besteht im wesentlichen aus einer Vorratsflasche V (10 l-Flasche) mit destilliertem Wasser, welche durch ein T-Rohr mit dem eigentlichen Waschgefäß — einem in 50 zu 50 ccm eingeteilten Rohre — in Verbindung steht, das durch Öffnen des an dem T-Stück angebrachten mittleren Quetschhahnes bis zur oberen Marke gefüllt wird. Der zweite Teil der Waschapparatur — die Saugapparatur S — besteht aus dem eigentlichen Filtriergefäß F, dessen Konstruktion aus der Abbildung leicht ersichtlich ist. Statt des Glasfiltertiegels 1 G 3 verwendet man eine kleine Glasnutsche 3 G 3 (Schott und Genossen, Jena) die dieselbe Porenweite besitzt wie der Tiegel und die mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens mit dem Filtriergefäß F verbunden wird. Der Niederschlag wird nach Einstellen der Saugpumpe, deren Gang durch den oberen Glashahn G an der kleinen Saugflasche reguliert werden kann, in kleinen Anteilen auf die Nutsche gespült und auf etwa 70 ccm mit neutralem, destilliertem Wasser nachgewaschen, die man aus dem eingeteilten Rohr des ersten Teils der Apparatur in die Nutsche einführt. Um einen Irrtum zu vermeiden,

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 43, 672 (1930).

ist das Rohr, welches das Waschwasser enthält, 3–4mal in je 50 *ccm* geteilt. Diese 50 *ccm* werden unter mäßigem Saugen (bei etwa $\frac{1}{2}$ at Unterdruck) in drei Anteilen ausgewaschen, der Rest — etwa 20 *ccm* — wird direkt der Vorratsflasche V entnommen. Damit die angegebenen Volumina richtig eingehalten werden können, sind an dem Filtriergefäß ebenfalls zwei Marken, und zwar 50 und 70 *ccm* angebracht. Ein Vakuum von 30–40 *mm* Hg-Säule darf nicht verwendet werden, da hierbei die ammoniakalische Citratlösung nicht vollständig ausgewaschen werden kann. Die Waschapparatur ist in Saugstellung gezeichnet. Befindet sich der Hahn in der angegebenen Stellung, so wird das Waschwasser in das Gefäß F gesaugt. Sobald der Spiegel die Marke bei 70 erreicht hat, ist das Auswaschen beendet. Der Hahn wird um 90° gedreht, und das Waschwasser fließt in die große Saugflasche (5 l) ab. Die kleine Saugflasche ($\frac{1}{2}$ l) dient einerseits als Sicherheitsflasche für die Saugleitung, anderseits als Regulierventil. Das zum Auswaschen verwendete destillierte Wasser muß vor Gebrauch stets mit Methylorange auf seine Neutralität geprüft werden.

Tabelle zur Berechnung der Prozente P_2O_5 nach der Titrationsmethode (Suchier).

Vorgelegt werden 15 *ccm* 0,5 n-Salzsäure.

Verbrauchte <i>ccm</i>		% P_2O_5	Verbrauchte <i>ccm</i>		% P_2O_5
0,5 n-Natron-lauge	0,5 n-Salzsäure		0,5 n-Natron-lauge	0,5 n-Salzsäure	
6,65	8,35	14,83	5,55	9,45	16,78
6,60	8,40	14,92	5,50	9,50	16,87
6,55	8,45	15,01	5,45	9,55	16,96
6,50	8,50	15,10	5,40	9,60	17,05
6,45	8,55	15,19	5,35	9,65	17,14
6,40	8,60	15,27	5,30	9,70	17,23
6,35	8,65	15,36	5,25	9,75	17,32
6,30	8,70	15,45	5,20	9,80	17,40
6,25	8,75	15,54	5,15	9,85	17,49
6,20	8,80	15,63	5,10	9,90	17,58
6,15	8,85	15,72	5,05	9,95	17,67
6,10	8,90	15,81	5,00	10,00	17,76
6,05	8,95	15,90	4,95	10,05	17,85
6,00	9,00	15,98	4,90	10,10	17,94
5,95	9,05	16,07	4,85	10,15	18,03
5,90	9,10	16,16	4,80	10,20	18,12
5,85	9,15	16,25	4,75	10,25	18,20
5,80	9,20	16,34	4,70	10,30	18,29
5,75	9,25	16,43	4,65	10,35	18,38
5,70	9,30	16,52	4,60	10,40	18,47
5,65	9,35	16,61	4,55	10,45	18,56
5,60	9,40	16,69	4,50	10,50	18,65

Das Reinigen der Glasfilternutsche nimmt man zweckmäßig wie folgt vor: Nach etwa 10–20maligem Gebrauch füllt man die Nutsche mit 5%iger Salzsäure, läßt 1–2 Minuten stehen, saugt langsam ab, wäscht 3–4mal mit 25%igem Ammoniak, sodann 6–8mal mit destilliertem Wasser, bis rotes Lackmuspapier, auf das Glasfilter aufgedrückt, nicht mehr verändert wird.

Suchier gibt zum Schluß seiner Ausführungen noch eine Tabelle bekannt, die für 1 g Einwage und 0,5 n-Lösungen von etwa 15–19% P_2O_5 berechnet ist.

Über die Wirkung pulverförmiger Stoffe auf die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit Ammoncitrat hat R. Dubrisay¹⁾ einen Bericht veröffentlicht. Bereits in einer früher erschienenen Arbeit²⁾ hat der Verfasser darauf hingewiesen, daß poröse oder staubförmige Stoffe auf den Ablauf einer chemischen Reaktion einen Einfluß ausüben können. Erneute Versuche haben diese Behauptung bewiesen. So konnte der Verfasser experimentell feststellen, daß z. B. ein Zusatz von 0,1 g Paraffinkohle zu etwa 1 g Dicalciumphosphat eine Erhöhung der Resultate um 43,5% bewirkt. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Superphosphat, hier werden die Ergebnisse um 31% erhöht. Dieselbe Wirkungsweise wie Paraffinkohle zeigen auch Kaolin und Talk, während Kieselgur diese Eigenschaft nicht aufweist.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure. Hier konnte Dubrisay bei Anwesenheit von Paraffinkohle und Kaolin eine Erniedrigung der Resultate feststellen.

Die Frage, ob das analytische Verfahren zur Bestimmung des verfügbaren Phosphorsäuregehaltes in Düngermitteln geändert werden soll, glauben C. C. Howes und C. B. Jacob³⁾ auf Grund ihrer Untersuchungen bejahen zu sollen. Durch zahlreiche Versuche (siehe Original!) haben die Verfasser festgestellt, daß die Citratmethode nur bei Superphosphat einwandfreie Resultate liefert. Bei Ammoniumsuperphosphat gibt die Citratmethode ganz verschiedene Werte, deren Größe von den Versuchsbedingungen abhängig ist. So ist z. B. die Einwage, der p_H -Wert der mit Ammoncitrat versetzten Lösung, die Menge des Ammoncitrates sowie deren Einwirkungsdauer von Einfluß auf die Resultate. Die Verfasser schlagen daher vor, unter Zuhilfenahme von Vegetationsversuchen eine neue Methode auszuarbeiten.

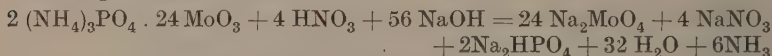
Zur Titration des nach N. von Lorenz⁴⁾ gefällten Ammoniumphosphormolybdatniederschlages mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd betitelt sich eine von F. Scheffer⁵⁾ veröffentlichte Arbeit. Das von N. von Lorenz ausgearbeitete Verfahren dürfte von allen in der Literatur angegebenen Methoden⁶⁾ bei agrilkulturchemischen Massenuntersuchungen am geeignetsten sein. Diese

¹⁾ Ann. falsific. 24, 400 (1931). — ²⁾ Chim. et Ind. 21, Nr. 2bis 671 (1930); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 295 (1930). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 70 (1931). — ⁴⁾ Landw. Vers.-St. 55, 182 (1901), vergl. diese Ztschrft. 46, 193 (1907). — ⁵⁾ Landw. Vers.-St. 105, 335 (1927). — ⁶⁾ H. Kleinmann, Biochem. Ztschrft. 99, 19 (1919); vergl. diese Ztschrft. 64, 276 (1924).

Methode ist bei Einhaltung ganz bestimmter Fällungsbedingungen überall anwendbar, da selbst die Anwesenheit von Kieselsäure, Eisen-, Aluminium- oder Calciumverbindungen keinen Einfluß auf das Ergebnis hat. Der einzige Nachteil der Methode Lorenz ist die Verwendung teurerer Reagenzien, insbesondere von Alkohol und Äther. Neubauer verwendet allerdings an Stelle von Alkohol und Äther das billigere Aceton. Scheffer hat nun von einer Wägung des Ammoniumphosphormolybdätniederschlagcs überhaupt Abstand genommen und versucht, ihn auf alkalimetrischem Weg zur P_2O_5 -Bestimmung zu verwenden. Wie Versuche gezeigt haben, konnten auch gute Resultate damit erzielt werden. Die Methode stimmt im großen und ganzen mit der Methode von A. Neumann¹⁾ überein, nur mit dem Unterschied, daß nach dem Lösen des Ammoniummolybdätniederschlagcs in Natronlauge das Ammoniak nicht durch Kochen entfernt, sondern durch Zugabe von Formaldehyd in Hexamethylentetramin umgesetzt wird,



Hexamethylentetramin ist ein völlig indifferenten Körper, der auf die Titration ohne Einfluß ist, so lange der alkalische Bereich nicht verlassen wird. Es ist daher notwendig, bei der Titration einen Indikator zu verwenden, dessen Umschlagspunkt oberhalb $p_H = 7$ liegt. Für diesen Fall eignet sich am besten Phenolphthalein. Wie jedoch Versuche gezeigt haben, muß der Zusatz von Formaldehyd unmittelbar vor der Rücktitration mit Säure erfolgen, da bei längerem Stehen der Formaldehyd auf die Natronlauge einwirkt. Der Verfasser bestimmte nun durch einen Vorversuch den Umrechnungsfaktor für 1 ccm 0,1 n-Natronlauge, bezw. 0,1 n-Salzsäure. Dieser auf empirische Weise gefundene, einem ccm 0,1 n-Natronlauge äquivalente Wert von 0,2535 entspricht sehr gut dem bereits von anderer Seite bestätigten Faktor 0,2537, der sich auch aus folgender Gleichung berechnen läßt:



d. h. also 4 P_2O_5 entsprechen 56 NaOH oder

$$1 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Natronlauge ist äquivalent } \frac{142,08}{560} = 0,2537 P_2O_5.$$

Um nun einwandfrei feststellen zu können, ob eine Titration des nach von Lorenz gefällten Niederschlagcs möglich ist, hat Scheffer zuerst Versuche mit reinen P_2O_5 -Lösungen von bestimmtem Gehalt ausgeführt. Die gefundenen Zahlen zeigten, daß sich mit der titrimetrischen Bestimmungsweise des Molybdänniederschlagcs bei Anwendung des oben angegebenen Faktors befriedigende Ergebnisse erzielen lassen. Aber auch bei der Analyse von Aschen und Düngemitteln gibt die Titrationsmethode einwandfreie Resultate, die mit den gravimetrisch nach Lorenz ermittelten Werten gut übereinstimmen. Ebenso ist die Titrationsmethode bei den Neubaueranalysen anwendbar.

¹⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **37**, 115 (1902); **43**, 35 (1904); vergl. diese Ztschrft. **49**, 2 (1910).

Im Anschluß an obige Ausführungen gibt Scheffer dann folgende Arbeitsweise bekannt:

Die Phosphorsäure wird genau nach Vorschrift von N. von Lorenz gefällt. Nach 2—18stündigem Stehenlassen filtriert man den Niederschlag durch einen Glasfiltertiegel, und zwar derart, daß der Niederschlag zunächst 3—4mal dekantiert und erst dann quantitativ in den Tiegel übergespült wird. Als Waschflüssigkeit dient eine $\frac{1}{2}$ —1%ige völlig neutrale Natriumsulfatlösung. Man wäscht bis zur neutralen Reaktion des letzten Filtrats gegen Lackmuspapier aus und saugt noch kurze Zeit kräftig ab. Den Tiegel mit Niederschlag legt man in eine gewöhnliche Flasche von ungefähr 200—250 *ccm* Inhalt, läßt aus einer Bürette 25 *ccm* der 0,25 n-Natronlauge — äquivalent 25 *mg* P_2O_5 — zufließen und schüttelt einige Male um, doch erst nachdem die Flasche fest verschlossen ist, um jeden störenden Einfluß der Luftkohlenensäure auszuschalten. Sollte der Niederschlag sich nicht lösen, so muß die doppelte Menge Natronlauge angewendet werden. Die Lösung bleibt nun einige Zeit stehen. Kurz vor der Rücktitration mit 0,1 n-Salzsäure gibt man 5 *ccm* einer 40%igen, mit Phenolphthalein versetzten Formalinlösung (10 *ccm*, wenn 50 *ccm* Natronlauge angewendet wurden) hinzu und bestimmt dann sofort nach einigem Umschwenken den nicht verbrauchten Anteil Natronlauge, ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

Reagenzien: 1. Fällungsreagenzien nach der Vorschrift von N. von Lorenz. 2. $\frac{1}{2}$ —1%ige Natriumsulfatlösung. 3. 0,25 n-Natronlauge. 4. 0,1 n-Salzsäure mit bekanntem Titer. 5. 40%ige Formalinlösung, mit Phenolphthalein im Verhältnis 1500:1 versetzt. F. Neumüller.

Über eine jodometrische Phosphorsäurebestimmung in Ernteprodukten und Ackerböden hat F. Frodl¹⁾ einen ausführlichen Bericht veröffentlicht. Das vom Verfasser angegebene Verfahren gleicht im Prinzip der von P. Artmann²⁾ ausgearbeiteten jodometrischen Phosphorbestimmung in Eisen und Stahl. Auch Frodl baut seine Methode auf der Tatsache auf, daß Ammoniak durch Hypohalogenite zu Stickstoff oxydiert wird, und benutzt diese Reaktion zur Bestimmung der Ammoniakkomponente in der Ammonphosphormolybdat-Verbindung. Der Ammonphosphormolybdatniederschlag wird mit alkalischer Hypobromitlösung behandelt und nach vollendeter Auflösung mit Jodkalium versetzt, worauf man das aus dem überschüssigen Hypobromit nach Ansäuern freigewordene Jod mit Thiosulfat titriert. Frodl hat nun durch zahlreiche Versuche festgestellt, daß das Ansäuern zweckmäßig mit Oxalsäure vorgenommen wird. Der Verfasser gibt folgende Arbeitsvorschrift, die er aus den zahlreichen Vorversuchen abgeleitet hat, bekannt:

I. Ernteprodukte: 5—20 *g* der zu prüfenden Substanz werden mit 20—25 *ccm* rauchender Salpetersäure übergossen und über Nacht stehengelassen. Nun setzt man 10—15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu und erhitzt mit kleiner Flamme bis zum Austreiben der braunen Dämpfe. Dann wird unter zeitweiligem Ersatz der entweichenden Salpetersäure durch reine Salpetersäure so lange heftig erhitzt, bis eine klare, farblose

¹⁾ Chem. Ztg. 50, 825 (1926). — ²⁾ Diese Ztschrft. 49, 1 (1910).

Lösung vorliegt. Nach dem Erkalten füllt man auf 250 *ccm* auf, läßt die Kieselsäure absitzen und verwendet 50 *ccm* (1–2 g der eingewogenen Substanz) für die Fällung der Phosphorsäure. Dieses Quantum enthält schon in der Regel den von N. von Lorenz geforderten Gehalt von 1 bis 1,5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10 *ccm* konz. Salpetersäure. Lösungen, die auf andere Art gewonnen worden sind, werden vor der Entnahme eines aliquoten Teiles für die P_2O_5 -Bestimmung auf diesen Säuregehalt gebracht. Das abgemessene Volumen erhitzt man in einem Becherglas von 400 bis 600 *ccm* Inhalt über einem Drahtnetz ohne Benutzung eines Glasstabes bis zur Blasenbildung, entfernt dann von der Flamme, schwenkt um und fällt die Phosphorsäure mit 50 *ccm* Sulfatmolybdänreagens in einem Guß. Nach Verlauf von etwa 2 Minuten, sobald sich der größte Teil des Niederschlages gebildet hat, rührt man mit einem Glasstab 30 Sekunden und stellt beiseite. Nach 2–18 Stunden wird der Niederschlag durch einen größeren Gooch tiegel aus Porzellan, auf dessen perforiertem Boden sich ein kreisrundes Scheibchen aus aschenfreiem Filtrierpapier befindet, filtriert. Man gießt die überstehende Flüssigkeit durch den Tiegel, wäscht den Niederschlag etwa 3mal durch Dekantation, dann 4mal auf dem Filter mit kaltem, reinem Leitungswasser (10–12° C) und saugt trocken ab. Das Waschen hat man bis zum Verschwinden der Molybdänreaktion zu führen — mit Ferrocyankalium darf keine deutliche Bräunung mehr eintreten —, wozu in der Regel die obige Waschweise genügt. Die an den Wandungen des Becherglases anhaftenden Teile des Niederschlages können darin bleiben, da für die nachfolgende Titration dasselbe Gefäß benutzt wird. Für das Auswaschen ist wichtig, daß man den Niederschlag im Verlauf der Arbeit nicht ganz trocken saugen läßt, andernfalls geht er beim Aufgießen von Wasser kolloidal in Lösung und läuft trüb durch. Sobald das Auswaschen beendet ist, läßt man trocken saugen, lockert den Niederschlag samt Filterscheibe und bringt ihn in das Fällungsgefäß zurück. In dieses hat man vorher aus einer Bürette überschüssige Hypobromitlösung gebracht, deren Thiosulfatwert man unter genau den gleichen Verhältnissen, wie sie bei der Titration des Niederschlages eingehalten werden, festgestellt hat. Zur Zerlegung des Niederschlages genügen 8 *ccm* Hypobromitlösung. Die im Tiegel haftenden Teile werden mit destilliertem Wasser in das Becherglas gespült, nötigenfalls mit einigen Tropfen 0,5 n-Natronlauge aufgelöst und nachgespült. Um das Zerlegen des Niederschlages zu beschleunigen, setzt man unter Umschwenken tropfenweise etwa 10 *ccm* 0,5 n-Natronlauge hinzu. Die Filterscheibe wird mit einem Glasstab fein zerteilt und das Lösen des Niederschlages durch Umschwenken gefördert; die an der Gefäßwand haftenden Teile werden durch Neigung des Gefäßes heruntergewaschen. Sobald die Stickstoffentwicklung aufgehört hat, setzt man 0,5–0,75 g Jodkalium und etwa 50 *ccm* 2 n-Oxalsäure hinzu und läßt ruhig stehen. Nach 5 Minuten ist alles Jod ausgeschieden und wird wie üblich mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bei Anwendung von Stärke als Indikator gemessen. Nach eingetretener Entfärbung gibt man noch 1 Tropfen Thiosulfat zu. (Nach 2 Minuten müssen die titrierten Proben noch farblos sein.) Die

Differenz zwischen dem bei der ursprünglichen Hypobromittitration und dem bei der Analyse verbrauchten Thiosulfat entspricht der vorhandenen Phosphorsäure.

II. Gesamtposphorsäure in Ackerböden: 25 g Ackerboden werden mit 200 ccm Salpetersäure (D 1,2) in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, sodann wird mit Wasser verdünnt, nach dem Erkalten mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und schließlich bis zur Marke aufgefüllt. Für die Fällung werden 50 ccm Lösung (gleich 2,5 g Substanz) abgemessen, dann wird wie unter I weitergearbeitet. F. Neumüller.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert.

Beiträge zur Bestimmung von Kokain und Novocain. Eine einfache Methode zur Bestimmung verschiedener Konzentrationen von salzsaurem Novocain teilen F. W. Co Tui und A. Benaglia¹⁾ mit. Als Indikator dient eine Lösung von 1 g Thymolphthalein und 0,05 g Phenolphthalein in 70%igem Alkohol ad 100. Fügt man 5 Tropfen dieses Indikatoren in einem Reagensglas zu 2 ccm einer 0,53%igen Lösung von wasserfreiem Natriumcarbonat, so entsteht eine tiefblaue Farbe; setzt man nun 1 ccm der zu untersuchenden Novocainlösung zu, so tritt Farbänderung über rötlichviolette Töne bis zur Farblosigkeit ein, die bei einer Konzentration über 2% Novocain erreicht wird. Die entstandene Farbtönung vergleicht man mit einer Vergleichstafel. Das Verfahren ermöglicht es, in ganz kurzer Zeit die annähernde Konzentration der zu untersuchenden Lösung festzustellen.

C. Offerhaus und C. G. Baert²⁾ berichten über Anästhetica, im besonderen Kokain und Novocain, im Zusammenhang mit dem Schmuggelhandel. Es werden die verschiedenen Identitätsreaktionen und Bestimmungsmethoden von Kokain, Novocain und Psicain nebeneinander kritisch durchgeprüft. In Tabellen wird das Verhalten der wäßrigen Lösungen von Acoïn, Holocain, Diocain, Percain, Novocain, Larocain, Tutocain, Anästhesin, Butellin, Propaesin, Cycloform, Subcutin, Orthoform, Pantocain, Eucain, Tropocain, Stovain, Alypin, Allocain, Nycain, Psicain, Kokain, Ecgonin, Benzylecgonin und Dimethylamino-äthylpropanol gegen steigende Zusätze von Bromwasser beschrieben. Ferner werden das Verhalten gegen Kalomel, die Reaktion von J. Biel³⁾ und ihre Abänderungen, die Probe nach Wenzell⁴⁾ mit verdünnter Schwefelsäure und die Trübungsbildung bei Ammoniakzusatz beschrieben. Die Originalarbeit enthält zahlreiche Einzelheiten, Tabellen, Abbildungen, unter anderem auch 33 Reaktionen nach Mercks Reagenzienverzeichnis.

Im Beitrag VIII zum Nachweis organischer Verbindungen berichtet L. Rosenthaler⁵⁾ über die mikrochemische Unterscheidung von Larocain, Novocain und Tutocain. In einer

¹⁾ Journ. of laborat. a. clin. Med. 18, 636 (1933). — ²⁾ Pharm. Weekbl. 70, 617, 655, 826, 973, 1125 (1933). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 25, 452 (1886). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 10, 226 (1871). — ⁵⁾ Pharm. Ztg. 77, 726 (1932).

Tabelle wird das Verhalten gegenüber den wichtigsten Alkaloidfällungsreagenzien (Ausführung der Reaktionen auf dem Objektträger) zusammengestellt. Aus den Beobachtungen ergibt sich folgendes: 1. Zur Unterscheidung von Larocain gegenüber Novocain und Tutocain sind in erster Linie geeignet die Krystallfällungen mit Reineckes Salz, Pikrinsäure, Trinitroresorcin, Kaliumbromid und Kaliumjodid; in negativer Hinsicht ist das Verhalten gegen Tetra-nitro-diamino-kobalti-kalium bemerkenswert. 2. Novocain ist gegenüber den beiden andern charakterisiert durch seine Krystallfällungen mit Natriumperchlorat, Pikrinsäure, Trinitroresorcin, Reineckes Salz und Tetranitrito-Reagens; in negativer Hinsicht durch sein Verhalten gegen Kaliumjodid. 3. Zur Unterscheidung von Tutocain gegenüber den beiden andern sind geeignet die Krystallfällungen mit Kaliumbromid, Kaliumjodid, Reineckes Salz und Trinitroresorcin; in negativer Hinsicht ist das Verhalten gegen β -Anthrachinonmonosulfosäure und Pikrinsäure bemerkenswert. E. Schubert.

Neue Methoden zur Bestimmung von Strychnin. Ch. F. Poe und J. E. Sellers¹⁾ berichten über die optische Identifizierung des Strychnins. Zum optischen Nachweis des Alkaloids eignen sich wegen ihrer geringen Löslichkeit in Wasser das Perchlorat, Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid des Strychnins. Die zu untersuchende Substanz wird wie üblich gereinigt; das aus der alkalischen Lösung durch Auszug mit Chloroform erhaltene Extrakt wird in wenig 5%iger Essigsäure gelöst. Die Lösung teilt man in vier Teile, von welchen jeder Teil mindestens 0,25 ccm betragen und etwa 0,5 mg Alkaloid enthalten soll. Die Proben werden gekocht; mit Kaliumperchlorat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid werden die Salze des Strychnins gefällt, abgeschieden und an der Luft getrocknet. Hierauf prüft man in geeigneten Ölen, deren Brechungsindices mit denen der Strychninsalze zusammenfallen, auf ihre Identität.

Über die Farbenreaktionen von Strychnin und Strychninnitrat berichtet H. Fujiwara²⁾ nach eingehender Prüfung einer großen Anzahl von organischen Substanzen gegenüber Salzsäure, Salzsäure und Natriummolybdatlösung, und Schwefelsäure und Natriummolybdatlösung. Der Verfasser gibt folgende Reaktionen als spezifisch an: für Strychnin — rote Färbung mit konz. Schwefelsäure und großer Menge konz. Natriummolybdatlösung; für Strychninnitrat — man kocht mit konz. Salzsäure und konz. Natriummolybdatlösung, läßt abkühlen, alkalisiert mit Soda, wobei Gelbfärbung erhalten wird; mit 5%iger Phosphormolybdänsäurelösung entsteht gelbe oder grünlichgelbe Färbung. Die Reaktionen sind geeignet für den Nachweis der betreffenden Substanzen bei Intoxikationen. In der Originalarbeit befinden sich zugehörige Tabellen.

H. M. Burlage, M. L. Jacobs und F. J. Le Blanc³⁾ teilen eine

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 69 (1932). — ²⁾ Journ. of Biochemistry 18, 153 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3735 (1933). — ³⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. 22, 298 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 916 (1933).

Gehaltsbestimmung von Samen *Strychni* nach einem Methoxy-Differenzverfahren mit. Die Methode, welche auf der Bestimmung der beiden CH_3O -Gruppen des Brucins nach Zeisel, der daraus sich ergebenden Berechnung des Brucins und der Ermittlung des Strychnins aus der Differenz der im Alkaloidextraktionsrückstand von Samen *Strychni* vorhandenen Alkaloide beruht, wird wie folgt ausgeführt: der bei $105-110^\circ$ getrocknete und gewogene Alkaloidextraktionsrückstand = a g aus d g Droge wird in einem Erlenmeyerkolben mit 10 *ccm* Jodwasserstoffsäure (D 1,5–1,7) (jod-, schwefel- und phosphorfrei) und 5 *ccm* 8%iger Essigsäure versetzt; der Kolben wird in ein Glycerinbad von $130-140^\circ$ gestellt. Durch die Flüssigkeit leitet man einen Kohlensäurestrom (120–150 Blasen je Minute), der mit 10%iger Silbernitratlösung gewaschen wird; sodann setzt man das Durchleiten des Kohlensäurestromes weitere 2 Stunden fort, wobei man die Kohlensäure durch ein System von fünf in einem Wasserbad bei $40-50^\circ$ stehenden Flaschen leitet. Die erste Flasche ist leer, die zweite enthält Wasser, die dritte bis fünfte je eine 2%ige Lösung von arseniger Säure und Kaliumcarbonat; von hier leitet man den Kohlensäurestrom weiter in eine Flasche mit Wasser, ferner in einen 150 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit 40 *ccm* und schließlich in einen solchen mit 10 *ccm* alkoholischer, schwach salpetersaurer 0,1 n-Silbernitratlösung. Nach 2 Stunden wird die vorletzte Flasche abgeschaltet und an ihrer Stelle die letzte angeschlossen. Wenn sämtliches Jodmethyl durchgetrieben ist und sich kein Niederschlag mehr bildet, wird der Inhalt der beiden letzten Flaschen durch einen gewogenen Goochtiegel filtriert, mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, bei $105-110^\circ$ getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Jodsilbers sei x ; der Strychningehalt in der untersuchten Probe wird dann in Prozenten aus der Formel

$$\left[100(a - 0,83970 x)/d\right]$$

berechnet. In Filtrat und Waschwasser führt man durch Titration des Silbernitratüberschusses nach Volhard eine Kontrollbestimmung aus; 1 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung entspricht 0,01972 g wasserfreies Brucin.

Ein Verfahren zur Bestimmung kleiner Strychninmengen in Gegenwart größerer Chinin- und Cinchonidinmengen wird von G. A. Stiebt¹⁾ beschrieben. Dampf man die Chinaalkaloide mit Säureüberschuß ein, so werden saure Salze (1 Mol. Base + 1 Mol. Säure) erhalten, deren eine Hälfte ihres Anions gegen Methylrot, deren beide Hälften gegen Phenolphthalein sauer reagieren: Strychnin bildet dagegen nur eine Reihe von Salzen, neutral gegen Methylrot und sauer gegen Phenolphthalein. Sind reichlich Chinaalkaloide neben Strychnin vorhanden, so scheidet man ihre Hauptmenge vorher ab, hierzu benutzt man bei Chinin und Cinchonin die Schwerlöslichkeit der Tartrate in Wasser, bei etwa noch vorhandenem Chinidin und Cinchonin die des Jodids in Wasser, bezw. die der Base in Äther. Zur Durchführung der Analyse entzieht man einer gewogenen Probe die Alkaloide mit

¹⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. 22, 22 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 2439 (1933).

Ammoniakflüssigkeit und Chloroform, destilliert das Lösungsmittel ab, löst den fast trockenen Rückstand in überschüssiger verdünnter Salzsäure, befreit die Lösung und Waschflüssigkeit durch Erhitzen in einer 300 *ccm*-Schale von Chloroform, setzt zu der heißen Flüssigkeit Methylrot und sehr vorsichtig aus einer Bürette etwa 5%ige Ammoniakflüssigkeit bis zur Gelblichfärbung, falls hierbei ein bleibender Niederschlag entstanden ist, bringt man diesen wieder mit Salzsäure in Lösung und wiederholt die Ammoniakzugabe noch vorsichtiger. Sodann fügt man 0,1 n-Salzsäure bis zur Rotfärbung zu und so viel Kalium-Natriumtartrat wie vermutlich Alkaloide anwesend sind und erneut 0,1 n-Salzsäure bis zur ausgesprochenen Rotfärbung zu. Man läßt über Nacht kalt stehen, saugt schnell ab, spült mit 50 *ccm* Wasser über und wäscht das Filter mit 10 *ccm* Wasser. Dem Filtrat entzieht man mit Ammoniakflüssigkeit und Chloroform die Alkaloide, destilliert das Chloroform ab und löst den fast trockenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure im Überschuß, bringt Lösung und Waschwasser in eine Schale und dampft bei etwas unter 100° auf dem Wasserbad zur Trockne; den Rückstand löst man mit Wasser zu 100 *ccm*; davon werden 50 *ccm* mit 0,02 n-Natronlauge und Methylrot auf rein Gelb titriert = A *ccm*; die übrigen 50 *ccm* titriert man nach Zusatz von 50 *ccm* neutralem Alkohol (95%ig) mit 0,02 n-Natronlauge und Phenolphthalein auf $\frac{1}{4}$ Minute bleibendes schwaches Rosa = B *ccm*. Man führt ferner einen Blindversuch zu B mit je 50 *ccm* des Alkohols und Wassers aus = C *ccm*. Die Strychninmenge in der Probe in *mg* ist $2 [(B-C) - 2 A]$.

Über die Gehaltsbestimmung von Zubereitungen aus Strychnosamen berichtet E. Léger¹⁾. Wendet man das im französischen Arzneibuch 1908 zur Bestimmung der Droge aufgenommene Verfahren auf das vorher mit Bimsstein verriebene Extrakt an, so erhält man bei Anwendung von 60 *ccm* der Chloroform-Äthermischung (1 + 5) auf 1,2 *g* Extrakt bei strychninreichen Extrakten zu geringe Werte, da die Menge der Lösungsmittel in diesem Fall nicht ausreicht. Man löst daher zweckmäßig in 60 *ccm* einer Chloroform-Äthermischung (1 + 3) oder in 90 *ccm* der Mischung (1 + 5) oder in 60 *ccm* Benzol. Man kann auch erst 1 Stunde mit 15 *ccm* Alkohol (95%ig) + 3 *ccm* Ammoniakflüssigkeit (20%ig) und dann nach Zusatz von 72 *ccm* Äther zwei weitere Stunden unter Schütteln macerieren und im letzten Fall wie folgt weiterverfahren: man filtriert, destilliert die Lösungsmittel ab, löst den Rückstand in 1,5 *ccm* Salzsäure (10%ig), setzt 1 *ccm* Wasser zu, filtriert, wäscht 3mal mit 2 *ccm* Wasser, fügt Ammoniakflüssigkeit im Überschuß zu, schüttelt 3mal mit 10 *ccm* Chloroform aus, wäscht die Chloroformlösung mit 2–3 *ccm* Wasser und destilliert das Chloroform ab; hierauf trocknet man im Luftstrom den Rückstand 3mal mit je 5 *ccm* Äther ein, um Reste von Chloroform und Ammoniak zu vertreiben, löst in 5 *ccm* Alkohol und titriert.

E. Schubert.

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 18, (125) 281 (1933).

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen II.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 24. Mai 1935.]

Die Ursachen der Unhomogenität eines Niederschlags und die Bedingungen des Niederfällens eines möglichst homogenen, bezw. reinen Niederschlags.

Trotzdem die Frage über die Homogenität der Salzkristalle im allgemeinen und speziell bei der Betrachtung der analytisch-chemischen Probleme so wichtig ist, ist sie bis jetzt sehr wenig von Krystallographen, Mineralogen, Physikochemiker und besonders von Analytikern betrachtet worden. Die erste Ursache dafür liegt in dem Umstand, daß nach älteren Auffassungen, besonders nach der Entdeckung und Entwicklung der Röntgenographie, man alle Realkrystallsysteme im allgemeinen als ideal gebaut betrachtet — man unterscheidet nur reine und Mischkristalle — und die Frage über die Unhomogenität dabei überhaupt keinen Platz hatte. So schreibt z. B. W. Ostwald in allen Ausgaben seiner Grundlagen (1896—1921), daß man bei den Analysen nur beachten muß, daß keine zu große Kristalle entstehen, da sonst Teile von Mutterlauge, also von fremden Stoffen eingeschlossen werden würden. Bei den feinkörnigen Niederschlägen muß also kein derartiges Einschließen stattfinden. G. F. Hüttig¹⁾ sammelt eine größere Anzahl von Tatsachen, die gegen die strenge Gültigkeit des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen sprechen, und behauptet, daß diese Gesetze nur Grenzesetze sind, analog dem realen Verhalten im Gegensatz zu den Idealgesetzen. Die Unhomogenität aller Realkrystallsysteme erklärt aber Hüttig nur von dem allgemein anerkannten Standpunkt aus, nämlich ausgehend von einem im allgemeinen idealen Bau der Realkrystallsysteme, weswegen er meiner Auffassung nach zu keiner bestimmten Behauptung in der Frage kommen konnte.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die innere Adsorption²⁾ haben gezeigt, daß bei den gewöhnlich in der analytischen Chemie gebräuchlichen Bedingungen ein Unterbrechen des Aufwachsens einzelner Kristallkeime bei den Dimensionen 10^{-5} (selten sogar 10^{-6}) cm stattfindet, und es entstehen Elementarkryställchen, bezw. Elementarteilchen

¹⁾ Hochschulwissen 4, Heft 5, 6, 7 (1927). — ²⁾ D. Balarew, Ztschrift f. Krystallographie A 89, 268 (1934).

mit Kolloiddimensionen, die entweder frei in der Mutterlauge unter Bildung von kolloidalen Lösungen schwimmen oder sich in Makrokrystallen, Skeletten oder amorphen Massen sammeln — koagulieren — unter Bildung von Verwachsungskonglomeraten. Alle ausnahmslos im Laboratorium aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen Krystallsysteme besitzen eine Gelstruktur und sind also keinesfalls ideal gebaut.

Diese meine Behauptung erklärt einerseits die immerhin beobachtete Schwankung in der Zusammensetzung eines Krystallsystems und gibt uns anderseits einen Ausgangspunkt, von dem aus wir das erste Problem der analytischen Chemie — das Niederfällen von möglichst homogenen und möglichst reinen Systemen — fruchtbar lösen können.

In diesem Abschnitt werde ich nämlich von meinem Standpunkt aus zuerst die möglichen Ursachen für die Unhomogenität eines Niederschlages systematisch aufstellen, damit alsdann die Bedingungen, unter denen sich diese Unhomogenität überhaupt vermindert, abgeleitet werden können.

Als erster Versuch in dieser Richtung wird er unvollkommen sein, aber er wird zweifellos die Grundlagen und den Anfang zur künftigen ergebnisreichen Entwicklung des Grundproblems der analytischen Chemie geben.

Vor zwei Jahren¹⁾ habe ich an anderer Stelle gezeigt, daß die bisherige Methodik der Bearbeitung, bezw. Untersuchung der Gewichtsanalytischen und überhaupt der analytisch-chemischen Fragen, bei denen man mit festen Phasen arbeitet, verlassen und durch eine neue, kolloidchemische ersetzt werden muß. Der vorliegende Versuch stellt eine Entwicklung des Gedankens dieser neuen Methodik in praktischer Richtung dar.

Die Ursachen der Unhomogenität, bezw. der Verunreinigung eines Krystallsystems von den von mir angegebenen 24 Typen von Verunreinigungen und die Bedingungen der möglichen Verminderung derselben sind folgende:

1. Die Dimensionen der Verwachsungskonglomerate. Nach den Regeln von P. P. von Weimarn²⁾ besitzt die Kurve: Konzentration der beiden fallenden Lösungen. — Größe der Teilchen eines schwer löslichen Niederschlages um die Konzentrationen 0,1 n—0,05 n herum ein Maximum. Nach meinen Ergebnissen bezieht sich die Frage in diesem Falle nicht auf die Größe der niedergefallten ideal oder fast ideal gebauten Teilchen, sondern mehr darauf, bei welcher Konzentration die formierten Elementarkryställchen, bezw. Elementarteilchen frei bleiben, bezw. kleinere Verwachsungskonglomerate bilden und bei welcher sie sich in

¹⁾ D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933). — ²⁾ Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes I (1925). Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, 10. Aufl., S. 26 (1927).

größeren Aggregaten sammeln, da alle Niederschläge, wie wir schon gesehen haben, im allgemeinen eine Gelstruktur besitzen.

Auf die „Koagulation“ der Elementarkryställchen, bzw. Elementarteilchen beim Prozeß des Fällens haben nicht nur die Konzentration beider Lösungen Einfluß, sondern auch die anderen Bedingungen: Art und Weise des Niederfällens, z. B. entsteht beim Niederfällen einer 0,2 m- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - mit einer 0,2 m- BaCl_2 -Lösung ein großkörniger Niederschlag, während bei einem umgekehrten Mischen ein kolloiddisperses Sol auftritt, dessen kleinste Teilchen auch nach wochenlangem Stehenlassen sich nicht niederschlagen; Temperatur der fällenden Lösungen, Konzentration von H^+ — bei höherer Temperatur und größerer Konzentration von H^+ entsteht aus einer BaCl_2 - und einer H_2SO_4 -Lösung im allgemeinen ein großkörnigerer Niederschlag als bei einer niedrigen Temperatur, bzw. kleineren Konzentration von H^+ ; Anwesenheit fremder Ionen — beim Hinzufügen einer 0,5 m- BaCl_2 - zu einer 0,5 m- Cs_2SO_4 -Lösung entstehen viel kleinere Verwachsungskonglomerate als beim Niederfällen einer BaCl_2 - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung von derselben Konzentration und bei derselben Art und Weise des Vermischens — die Cs-, bzw. NH_4 -Ionen erscheinen für den Prozeß des Fällens in beiden Fällen als fremde Ionen usw.

Von meinem Standpunkt aus ist die Größe des Niederschlags für sich allein, entgegen der heutigen allgemeinen Annahme¹⁾, von keiner Bedeutung für die Homogenität, bzw. Reinheit des niedergefällten Systems, da sowohl die feindispersen festen Systeme als auch die großen Makrokrystalle mehr oder weniger entsprechend den weiter unten aufgestellten Ursachen verunreinigt sein können. In manchen Fällen können uns die Dimensionen der niedergeschlagenen Teilchen nur Anzeichen für die Reinheit des Niederschlags sein, nämlich falls einer bestimmten Größe der Teilchen sicher eine bestimmte Verunreinigung entspricht, z. B. sind nur beim Entstehen eines großkrystallinen Niederschlags die Ergebnisse nach der Schmitzschens Methode zur PO_4 - und Mg-Bestimmung als $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq}$ richtig, trotzdem auch in diesem Falle die Methode eine grobe Kompensationsmethode ist (siehe unten).

Ziehen wir in Betracht, daß die auf ein Papierfilter abfiltrierten Niederschläge Dimensionen von 3,5—1,5 μ haben und daß die Elementarkryställchen eines analytisch-chemischen Niederschlags zwischen 10^{-5} bis 10^{-6} cm d. h. 0,1—0,01 μ sind, so bestehen die Teilchen der noch auf Papierfilter abfiltrierten Niederschläge aus etwa 3000—10 000 000 Elementarteilchen.

2. Der Habitus des Verwachsungskonglomerates. Es ist in der Regel zu erwarten, daß die Makrokrystalle im allgemeinen reiner sind

¹⁾ I. M. Kolthoff, Journ. Physical Chem. **36**, 860 (1932); vergl. diese Ztschrift. **96**, 90 (1933).

als die Skelette und amorphen Massen, da bei ihnen die Elementarkryställchen zueinander fast orientiert und die innerlich eingeschlossenen Schichten dünner sind. Aber wohl bekannte Beispiele wie auch die unten angegebenen Tatsachen und Erwägungen zeigen, daß der Habitus der Verwachsungskonglomerate für sich allein uns auch keine sicheren Angaben über eine größere oder kleinere Reinheit eines Niederschlags machen kann, da die Erscheinung der Verunreinigung überhaupt von mehreren Umständen abhängt. Ein solches Beispiel haben wir bei dem „amorphen“ AgCl - und dem großkrystallinischen $[2\text{—}3 \text{ mm}^1]) \text{MgNH}_4\text{PO}_4$ aq-Niederschlag, von dem der erste meistens reiner ist als der zweite.

Analog den Dimensionen kann auch der Habitus des Verwachsungskonglomerats uns manchmal nur Anzeichen dafür geben, ob ein gegebener Niederschlag, bezw. gegebene Teilchen nach der einen oder anderen Weise, bezw. bis zu der einen oder anderen Stufe verunreinigt sind. Beispiele dafür sind in der Mikroanalyse wohl bekannt wie auch manche weiter unten angegeben werden.

3. Die Dimensionen der Elementarkryställchen. Bei allen in der analytischen Chemie gebildeten Niederschlägen, auch bei denen, die langsam im Laboratorium abgeschieden sind, ist das Aufwachsen der Krystallkeime viel früher, bezw. bei viel kleineren Dimensionen unterbrochen worden, als dem Gleichgewicht in dem Verwachsungskonglomerat unter vorliegenden Bedingungen entspricht²⁾, und in meisten Fällen ehe sich die feinbauliche Zusammensetzung der Elementarkryställchen zu der stöchiometrischen konvergierend eingestellt hat. Bei einem schnellen Niederfällen z. B. auf einmal könnten dabei Verwachsungskonglomerate entstehen, deren Elementarkryställchen eine bis zu einigen Prozenten von den stöchiometrischen verschiedenen Zusammensetzung besitzen³⁾. Von diesen Grundlagen aus ist es klar, daß man bei allen analytisch-chemischen Methoden, bei denen man schnell niederschlägt, unabhängig von den anderen Ursachen ihrer Verunreinigung, nur wegen der kleinen Dimensionen der Elementarkryställchen stark unhomogene Niederschläge erwarten muß und daß, falls man bei einer solchen Methode trotzdem richtige Ergebnisse erhält, dies zweifellos von einer groben Kompensation herrührt. Je mehr aber eine analytisch-chemische Methode einen verunreinigten Niederschlag benutzt, desto unsicherer ist sie in der Regel, weil bei kleineren Veränderungen der vorgeschriebenen Fällungsbedingungen größere Abweichungen entstehen könnten.

Wegen dieser Ursachen müßte man feinkörnige Niederschläge, z. B. nur auf Membranfilter abfiltrierbare, nur zum Abtrennen, nicht aber zur Bestimmung des gegebenen Ions verwenden, da im allgemeinen, falls

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 44, 442 (1932). — ²⁾ D. Balarew und N. Karabaschew, Kolloid-Ztschrft. 68, 262 (1934). — ³⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 96, 81 (1934).

ein Niederschlag typisch kolloidal ist, auch seine Verwachsungskonglomeratsteile aus disperseren Elementarteilchen bestehen.

Eine Erhöhung der Reinheit eines solchen Niederschlags ist zu erwarten, wenn man ihn stehen läßt, besonders bei höherer Temperatur, z. B. auf einem Wasserbad, da die kleinsten Teilchen — 10^{-6} cm — genügend weit vom Gleichgewicht entfernt sind im Vergleich z. B. zu den Elementarkryställchen mit Dimensionen von 10^{-5} cm¹⁾ und also beim Stehenlassen die Teilchen des Systems sich überhaupt vergrößern könnten.

Hier muß ich noch auf folgendes aufmerksam machen. Je mehr die feinbauliche Zusammensetzung der kristallographischen Elementarzelle einer Verbindung von der stöchiometrischen abweicht, bei desto größeren Dimensionen konvergiert die Zusammensetzung ihrer Elementarkryställchen zur stöchiometrischen und desto weniger rein werden überhaupt die dabei entstehenden Verwachsungskonglomerate sein. Deshalb ist z. B. die analytische Bestimmung des Fluors als CaF_2 überhaupt unmöglich.

Übrigens muß man zu quantitativen Zwecken Niederschläge von solchen Typen bevorzugen, deren Krystallkeime bei kleineren Dimensionen die stöchiometrische Zusammensetzung praktisch erreichen. Am zweckentsprechendsten sind die Krystalle vom NaCl -Gittertypus.

4. Die festen Bindungen. Als kleinere Bereiche im Vergleich zu den Elementarkryställchen müssen die festen Bindungen eines Realkrystallsystems im allgemeinen eine andersartige als die stöchiometrische Zusammensetzung im Vergleich zu den Elementarkryställchen besitzen. Unabhängig davon wird dabei ein Unterschied zwischen der Zusammensetzung der festen Bindungen und der der Elementarkryställchen noch daher kommen, daß die festen Bindungen, wegen der Nichtorientierung, bzw. ungenauen Orientierung der Elementarkryställchen in den amorphen Massen und Skeletten, bzw. in den Makrokrystallen einen glasähnlichen Bau besitzen. Diese unregelmäßige Anordnung der Ionen (Moleküle, Atome) in den festen Bindungen eines Realkrystallsystems und speziell eines Makrokrystalls ist dabei eine Notwendigkeit zur Realisierung der Stabilität der Verwachsungskonglomerate, bzw. für die Annäherung des Makrokrystalls an den Gleichgewichtszustand, wie dies später in einem besonderen Abschnitt näher erklärt werden wird.

Von dieser meiner Behauptung ausgehend ist anzunehmen, daß je langsamer ein analytisch-chemischer Niederschlag abgeschieden wird und je größer und regelmäßiger die dabei entstehenden Makrokrystalle gebaut sein werden, um so größer und regelmäßiger die festen Bindungen dieser Krystalle gebaut sein werden und um so weniger die Zusammensetzung dieser Bindungen von der der Elementarkryställchen und über-

¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. B. 28, 78 (1935).

haupt von der stöchiometrischen abweichen wird. (Vergl. Abb. 20 und 21).

Umgekehrt entstehen bei einem schnellen Niederfällen Verwachsungskonglomerate mit festen Bindungen, die relativ kleinere Dimensionen, möglichst unregelmäßigeren Bau und also eine von der stöchiometrischen

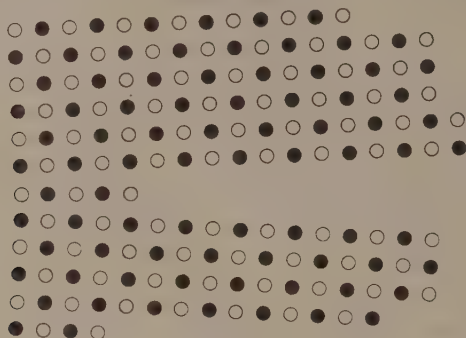


Abb. 20.

möglichst abweichende Zusammensetzung haben (siehe Abb. 21). Die dabei entstehenden Verwachsungskonglomerate werden also möglichst

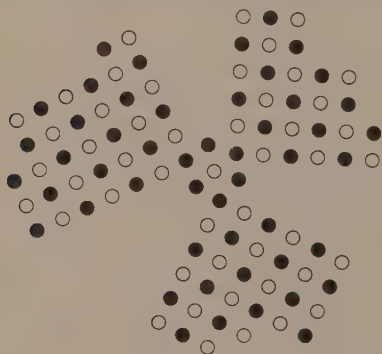


Abb. 21.

unhomogen sein, und ihre verschiedenen Bestandteile werden bei der bei allen analytisch-chemischen Bestimmungen unvermeidlichen Erhitzung¹⁾ sehr voneinander verschiedenes Verhalten zeigen.

5. Die innere Adsorption.

Nach meiner Theorie des Baues der Realkristalle und überhaupt der Realkrystallssysteme ist die Verunreinigung in weiterem Sinne des Wortes und ihre Unhomogenität, wie schon gesagt, eine Notwendigkeit zum Realisieren des Gleich-

gewichts in Krystallsystemen. Die innere Adsorption, d. h. die Adsorption auf den inneren Oberflächen der Elementarkryställchen und der festen Bindungen des aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen analytisch-chemischen Niederschlags ist also eine unvermeidliche Erscheinung, die ihrerseits die Unhomogenität des Systems besonders vergrößert. Dabei müssen wir unterscheiden innere Adsorption von fremden Ionen, bezw.

¹⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 161 (1935).

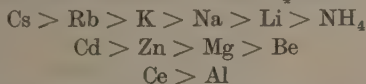
Molekülen, von eigenen Ionen, bzw. Molekülen, von Wasser und von Ionen des Wassers, wie auch Einschließen von eigenen fremden Stoffen.

Bei allen Arten innerer Adsorption besitzen die Adsorptionsschichten mehrmolekularen Bau. Beweise dafür haben wir in vielen analytisch-chemischen Tatsachen. Fällt man z. B. eine $n\text{-BaCl}_2$ - und eine $n\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung aus zwei Büretten unter ununterbrochenem Umrühren bei einer 10%igen KCl-Lösung als äußerer Flüssigkeit nieder¹⁾, so entsteht ein BaSO_4 -Niederschlag, der nur K_2SO_4 und kein Na_2SO_4 enthält — in der Bunsenflamme gibt der Niederschlag sogar keine Spuren gelber Färbung. Da die Teilchen des Niederschlags in diesem Falle Skelette darstellen, also zweifellos in sich große Vakuolen eingeschlossen haben, so müßte der ganze Inhalt dieser Vakuolen als Adsorptionsschicht betrachtet werden²⁾. Falls die Adsorptionsschicht „polargebaute Krystalloberfläche — Elektrolyt“ einmolekular, bzw. einionig wäre, wie man heute allgemein annimmt, so müßten die über diesen Adsorptionsschichten befindlichen Teile der innerlich formierten Vakuolen freie Mutterlauge enthalten, also auch Na-haltig sein.

Bei mehrmolekularem Bau der innerlich adsorbierten Schichten kann man nur bedingt über ihre Zusammensetzung sprechen, da diese Zusammensetzung je nach der Entfernung von der Krystalloberfläche verschieden sein wird.

6. Innere Adsorption von fremden Ionen, bzw. Molekülen. Die innere Adsorption fremder Ionen, bzw. Moleküle findet im allgemeinen nach der Paneth-Fajansschen Regel statt. Meine Untersuchungen haben gezeigt,

a) daß die Reihe der Adsorption von Kationen im allgemeinen nach ihrer Anordnung in den Gruppen des periodischen Systems vor sich geht³⁾, z. B. schließt sich innerlich in BaSO_4 ein



auf den inneren Oberflächen des $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq}$ adsorbiert sich als entsprechendes Phosphat



b) daß die innerliche Adsorption von Anionen nach der Hoffmeisterschen Reihe stattfindet³⁾, z. B. schließt sich in dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ innerlich ein



in dem basischen Cd Carbonat³⁾ schließt sich innerlich ein



¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. 174, 295 (1928); vergl. diese Ztschrft. 101, 176 (1935). — ²⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 161 (1935). — ³⁾ D. Balarew und Anna Kaluschewa, Kolloid-Ztschrft. 67, 203 (1934); siehe auch diese Ztschrft. 96, 84 (1934).

c) daß ein Elektrolyt unter gewissen Grenzen von Bedingungen dann nicht innerlich eingeschlossen wird, wenn schon ein anderer Elektrolyt innerlich eingeschlossen ist, obgleich der erste Elektrolyt bei Abwesenheit des zweiten auch in erheblichem Maße innerlich absorbiert werden kann¹⁾,

d) daß sich die letztere Behauptung auch auf die fremden und eigenen Ionen, bezw. Moleküle bezieht, z. B. falls die Mutterlauge mehr K' enthält, schließt sich dieses Kation im $MgNH_4PO_4aq$ innerlich ein, während, falls die Konzentration an K' unter bestimmte Grenzen (in Beziehung zur vorhandenen Menge NH_4Cl) fällt, ist der Niederschlag nur durch eigene (nicht durch K' -Ionen) verunreinigt²⁾,

e) daß in manchen Fällen unter bestimmten Bedingungen sich die innerlich adsorbierten Ionen, bezw. Salze mit anderen austauschen können³⁾.

Diese meine Darlegungen erlauben uns, die Fehler durch innere Adsorption bestimmter fremder Ionen zu vermindern, indem wir den zu fallenden Lösungen eine entsprechende Zusammensetzung geben. So z. B. können wir bei Anwesenheit von K' in einer Mg'' - oder PO_4''' -Lösung die Fehler der Analyse verringern, indem wir zu der Lösung zuerst große Mengen von NH_4Cl hinzufügen, und damit $MgNH_4PO_4aq$ beim ersten Niederschlagen frei oder fast frei von K (als von eigenen Ionen stärker adsorbiert) ausfallen; dann lösen wir den abfiltrierten Niederschlag (mit anormaler Zusammensetzung) in HCl und führen jetzt das Niederfallen bei normalen, von Schmitz vorgeschriebenen Bedingungen aus.

Da Cs sich in $BaSO_4$ in großen Mengen einschließt und da das Verhältnis der Molekulargewichte 361,7/233,5 ist, kann der Fehler wegen des Einschließens von Cs_2SO_4 im $BaSO_4$ bis 10% erreichen, also ist eine direkte Bestimmung von Ba als $BaSO_4$ beim Vorhandensein von Cs unmöglich. Eine Bestimmung von Ba ist in diesem Fall nach meinen vorerwähnten Behauptungen nur durch Vermindern der Menge des vorhandenen Caesiums möglich, beispielsweise durch Hinzufügen größerer Mengen von KCl zur ursprünglichen Lösung, Niederfällen, Abfiltrieren und Schmelzen der vorwiegend durch K und nicht oder fast nicht durch Cs verunreinigten $BaSO_4$ -Niederschlags mit Na_2CO_3 .

Beim Ausfällen von $Al(OH)_3$ aus einer Cl -haltigen Lösung fügt man derselben NH_4NO_3 hinzu oder wäscht den Niederschlag mit NH_4NO_3 -Lösung aus, da dabei nach meinen Ergebnissen anstatt Cl sich NO_3

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 284, 289 (1930); **32**, 317 (1931); **34**, 442, 444 (1932); D. Balarew und Anna Kaluschewa, Kolloid-Ztschrft. **67**, 206 (1934); D. Balarew, diese Ztschrft. **101**, 176 (1935). — ²⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **34**, 443 (1932). — ³⁾ D. Balarew und St. Krastew, Kolloid-Ztschrft. **60**, 328 (1930); vergl. diese Ztschrft. **96**, 87 (1934).

innerlich einschließt, bzw. das innerlich eingeschlossene Cl sich mit NO_3 des Waschwassers austauscht.

7. Die doppelte Verunreinigung eines Niederschlags. Nach meiner Klassifikation der möglichen Verunreinigungen¹⁾ kann ein Niederschlag doppelt verunreinigt sein, nämlich durch die Zusammensetzung der innerlich adsorbierten Schichten und durch die Zusammensetzung der festen Bindungen des Verwachsungskonglomerates. Einen solchen Fall von Verunreinigung haben wir sicher beim Fällen von $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq.}$

Meine Untersuchungen haben gezeigt, daß das bei fast allen Bedingungen dargestellte $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq.}$ reicher ist, einerseits an PO_4 , da beim Glühen des Niederschlags P_2O_5 entweicht, anderseits an MgO , da die Analyse der geglühten Masse einen größeren Mg-Gehalt aufweist²⁾ als der Formel $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ entspricht, und da trotz der Verflüchtigung von P_2O_5 die Methode nach Schmitz zur PO_4''' -Bestimmung richtige Ergebnisse gibt³⁾. Diese Tatsachen zeigen, daß an bestimmten Stellen des Verwachsungskonglomerats vorwiegend $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ -Ionen, an anderen Stellen vorwiegend Mg-reichere Ionen eingeschlossen sind. Diese beiden Arten von Stellen sind sicher innerlich adsorbierte Schichten und die festen Bindungen. Welche von diesen Ionen unter bestimmten Bedingungen sich innerlich adsorbieren und welche sich in den festen Bindungen befinden, kann man auf Grund der Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen nicht mit Sicherheit sagen. Bei der Veränderung der Bedingungen des Niederfällens — Konzentration an NH_4Cl , an Mg, Temperatur, Anwesenheit von SO_4'' , OOCCH_3' usw., Konzentration an H' im Augenblick des Ausfällens usw. — findet Veränderung in der Menge der beiden Verunreinigungen statt, verändert sich die Reinheit des niedergefällten $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq.}$ -Niederschlags und damit verändern sich die Ergebnisse der Analyse. Nur bei dem außerordentlich langsamen Ausfällen aus einer NH_4Cl - und MgCl_2 -reichen Lösung nach der Methode von Schmitz zur PO_4''' -Bestimmung kann man einen großkrystallinen Niederschlag erhalten, aus welchem beim Glühen kein P_2O_5 weggeht und der gleichzeitig keinen Überschuß an MgO enthält. Also sind vielleicht im vorliegenden Fall nur innerhalb sehr enger Grenzen von Bedingungen die festen Bindungen und die innerlich adsorbierten Schichten von fast stöchiometrischer — $\text{MgNH}_4\text{PO}_4\text{aq.}$ — Zusammensetzung. Bei allen anderen Bedingungen besitzen die innerlich adsorbierten Schichten und die festen Bindungen voneinander verschiedene Zusammensetzung.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß in den soeben erwähnten engen

¹⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). — ²⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **106**, 268 (1919); vergl. diese Ztschrft. **60**, 442 (1921); **64**, 275 (1924). Diese Arbeit ist gedruckt ohne Korrektur von mir, darum sind manche Fehler in ihr vorhanden. — ³⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **104**, 53 (1918); vergl. diese Ztschrft. **64**, 275 (1924).

Grenzen von Bedingungen die beiden Verunreinigungen auch nicht von stöchiometrischer Zusammensetzung sind, aber diese Abweichungen in beiden Richtungen sich genau kompensieren und der Bau des Verwachsungskonglomerats ein solcher ist, daß er eine Reaktion im Innern der Masse zuläßt, bevor P_2O_5 sich zu verflüchtigen beginnt.

8. Die innere Adsorption von eigenen Ionen, bezw. Molekülen und von Wasser. Keines der im Laboratorium aus einer wäßrigen Lösung dargestellten Krystallsysteme ist ein genaues Gleichgewichtssystem. Wenn man die Bedingungen des Abscheidens verändert, verändern sich im allgemeinen die Dimensionen, die Zusammensetzung und der Bau der Elementarkryställchen, der innerlich adsorbierten Schichten und der festen Bindungen, und zwar im allgemeinen auf solche Art und Weise und in solcher Richtung, daß das Verwachsungskonglomerat unter den vorliegenden Bedingungen dem Gleichgewichtszustand möglichst nahe kommt. Bei der gewöhnlichen, in der analytischen Chemie gebrauchten Weise des Fällens — tropfenweise, langsamer oder schneller —, besonders, wenn die Geschwindigkeit der spontanen Krystallisation, gemessen durch die Anzahl der in einer Zeiteinheit spontan entstandenen Krystallkeime und die lineare Geschwindigkeit der Krystallisation (*cm* je Einheit der Zeit) genügend groß sind, findet öfters eine innere Adsorption fremder hydratisierter Ionen, bezw. Moleküle statt, z. B. adsorbiert der Niederschlag beim Fällen von $BaSO_4$ aus Sulfat- oder Bariumsalzen, die einen oder die anderen Ionen, bezw. Moleküle aus der einen oder anderen der beiden zu fällenden Lösungen. In manchen Fällen wie z. B. bei $BaSO_4$ können wir durch eine Veränderung der Bedingungen des Niederfällens die innere Adsorption fremder Ionen nicht vermeiden, beim Fällen der meisten anderen schwer löslichen Salze gibt es aber weitere oder engere Grenzen von Bedingungen, in welchen im Niederschlag, bezw. in seinen festen Bindungen oder innerlich adsorbierten Schichten nur die eigenen Ionen entsprechend dehydratisiert, bezw. hydratisiert eingeschlossen sind. In diesem Falle nähert sich das System dem thermodynamischen Gleichgewicht einerseits durch entsprechende Deformation der eigenen Ionen, bezw. Moleküle (der Oberfläche der Elementarkryställchen, derjenigen der festen Bindungen und der Adsorptionsschichten) und anderseits durch entsprechende verschiedene Hydratisierung der Ionen der inneren Oberflächen und der innerlich adsorbierten Schichten.

Übrigens spielt das innerlich eingeschlossene Wasser eine entscheidende Rolle bei der Realisierung des „Gleichgewichts“ der Realkrystallsysteme und darum ist es eine Notwendigkeit, ein im allgemeinen unvermeidlicher Bestandteil jedes realen, aus einer wäßrigen Lösung abgeschiedenen Verwachsungskonglomerats¹⁾.

¹⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 161 (1935).

9. Innere Adsorption von Ionen des Wassers. Es war zu erwarten, daß auf den inneren Oberflächen eines Verwachsungskonglomerats auch H' , bzw. OH' als freie Ionen, als entsprechende saure Anionen, z. B. HSO_4' oder Säure, bzw. als freies OH' , als basische Kationen z. B. $BaOH'$ oder Basen innerlich adsorbiert, bzw. innerlich eingeschlossen werden könnten, wie das J. Perrin zur Erklärung der elektrischen Ladung der Kolloide vor langer Zeit speziell für H' und OH' angenommen, bzw. nachgewiesen hat. Und in der Tat bestätigen folgende Untersuchungen diese Möglichkeit.

Es wurden 0,5 m-Lösungen von $BaCl_2$ und Ammonium- und Alkalisulfaten in einem Guß niedergefällt und die p_H -Werte in den ursprünglichen Lösungen und in der Mutterlauge nach dem Füllen bestimmt. Die Ergebnisse dieser von Herrn E. Nikolow (Institut für Physiologie der medizinischen Fakultät Sofia) elektrometrisch mit der H_2 -Elektrode ausgeführten Bestimmungen sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I.

	p_H
m/5- $BaCl_2$ -Lösung	5,59
m/5- $(NH_4)_2SO_4$ -Lösung	5,54
m/5- Li_2SO_4 -Lösung	5,77
m/5- Na_2SO_4 -Lösung	5,28
m- K_2SO_4 -Lösung	6,00
m/5- Rb_2SO_4 -Lösung	3,55
m/5- Cs_2SO_4 -Lösung	5,42
Die Mutterlauge nach dem Füllen m/5- $(NH_4)_2SO_4$ - mit m/5- $BaCl_2$ -Lösung	6,29
„ „ „ „ „ m/5- Li_2SO_4 - „ m/5- $BaCl_2$ - „	5,38
„ „ „ „ „ m/5- Na_2SO_4 - „ m/5- $BaCl_2$ - „	6,42
„ „ „ „ „ m/5- K_2SO_4 - „ m/5- $BaCl_2$ - „	5,90
„ „ „ „ „ m/5- Rb_2SO_4 - „ m/5- $BaCl_2$ - „	4,25
„ „ „ „ „ m/5- Cs_2SO_4 - „ m/5- $BaCl_2$ - „	3,81
„ „ „ „ „ m/5- $BaCl_2$ - „ m/5- Cs_2SO_4 - „	3,72

Aus diesen Ergebnissen ersieht man, daß wirklich beim Niederfällen von verunreinigtem $BaSO_4$ eine Veränderung des p_H^a -Wertes in der Mutterlauge stattfindet¹⁾. Da die Ausscheidung von verunreinigtem $BaSO_4$ aus einer Lösung prinzipiell analog mit der Abscheidung aller anderen verunreinigten und analytisch reinen Krystalle und überhaupt festen Phasen aus ihrer Mutterlauge ist, so muß übrigens kein festes Realkrystallsystem streng genommen genau stöchiometrische Zusammensetzung besitzen in dem Sinne, daß z. B. die $NaCl$ -Krystalle Na' und Cl' genau in stöchiometrischem Verhältnis enthalten, da in der Tat entweder Na' in Form

¹⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 166 (1935).

von „NaOH“ oder Cl' in Form von „HCl“ in den Krystallen, bzw. an verschiedenen Stellen derselben innerlich adsorbiert sein werden.

In diesem Sinne ist im Licht dieser neu entdeckten Ergebnisse meine vor drei Jahren gemachte Behauptung¹⁾ zu verstehen, daß nämlich kein Salzkristallsystem streng genommen stöchiometrische Zusammensetzung besitzt.

10. Die innere und äußere Hydrolyse beim Erhitzen. Meine Untersuchungen²⁾ haben gezeigt, daß beim Erhitzen Krystallpulver von KBr, KCl, NaCl und K_2SO_4 an der Luft und im Vakuum auf 300—400° gegen Phenolphthalein klare alkalische Reaktion erhalten. Die Tatsache, daß im Vakuum diese Hydrolyse auch stattfindet, aber in kleinerem Maße, zeigt, daß wir in diesem Falle eine hydrolytische Zersetzung ebenso durch das innerlich adsorbierte Wasser — innere Hydrolyse — wie auch durch das auf den äußeren Oberflächen der Krystallmasse adsorbierte Wasser — äußere Hydrolyse — haben, wodurch die Homogenität, bzw. Reinheit des Niederschlags entsprechend verändert wird.

Falls ein Niederschlag aus einer sauren Lösung abgeschieden ist, kann er an H' reichere Adsorptionsschichten enthalten, während der aus einer alkalischen Mutterlauge abgeschiedene Niederschlag an OH' reichere innerlich einschließen kann. Beim Erhitzen können also von diesen Niederschlägen entweder entsprechende Säuren oder entsprechende Basen weggehen, die durch Hydrolyse im weiteren Sinn des Wortes entstanden sind.

Ich habe zuerst einen $BaSO_4$ -Niederschlag durch Niederfallen einer H_2SO_4 — HCl- mit einer $BaCl_2$ -Lösung dargestellt. Nach Abfiltrieren auf ein Membranfilter und nach langem Auswaschen zeigt das getrocknete, zerriebene Präparat eine ganz starke saure Reaktion. Man müßte annehmen, daß in diesem Falle HCl innerlich eingeschlossen ist. Beim Bestimmen der Verhältnisse zwischen den beim Erhitzen weggehenden Mengen von Wasser und HCl (siehe Tab. II) hat sich aber ergeben, daß

Tabelle II.
Dauer der Erhitzung bei jeder Temperatur 2 Stdn.

Ver- such	Tem- peratur °C	Wasser- verlust %	HCl- Verlust %	Ver- such	Tem- peratur °C	Wasser- verlust %	HCl- Verlust %
1	230	1	0,05	2	230	0,98	0,04
	430	1,2	0,12		430	1,6	0,16
	630	0,5	0,05		630	0,3	0,03
	800	0,04	0,06		800	0,03	0,04

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 33, 313 (1932). — ²⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. 158, 103 (1926).

im Anfang von dem erhitzten Präparat hauptsächlich Wasser weggeht und später mehr HCl als H_2O . Dieser Umstand spricht dafür, daß wir in diesem Präparat zusammengesetzte Adsorptionsschichten haben, in denen beim Erhitzen eine innere Hydrolyse unter Abgabe von HCl stattfindet.

Ich habe auch ein durch Li_2SO_4 und $BaCl_2$ verunreinigtes $BaSO_4$ dargestellt. Nach dem Auswaschen zeigte das getrocknete und zerriebene Präparat gegen Lackmus neutrale Reaktion. Beim Erhitzen dieses Präparats in einem Platintiegel beobachtete man, daß an den Tiegelnwänden dunkelbraune Flecke entstanden, die große Mengen von Barium enthielten und alkalische Reaktion zeigten. Es ist also in diesem Falle aus den zusammengesetzten, auch Ba^{++} und OH^- enthaltenden, innerlich adsorbierten Schichten $Ba(OH)_2$, bzw. BaO als Produkt der Hydrolyse beim Erhitzen verdampft.

Die beiden soeben beschriebenen Erscheinungen sind auch von A. G. Hulett und L. H. Duschak¹⁾ beobachtet, aber nicht so genau untersucht und nicht richtig erklärt worden. Auch in manchen meiner bisherigen Veröffentlichungen habe ich²⁾ das Weggehen von HCl aus einem aus einer HCl enthaltenden Lösung abgeschiedenen $BaSO_4$ -Präparat nicht richtig erklärt.

Erhitzt man Präparate von $BaSO_4$, die aus gegen Lackmus neutralen K_2SO_4 -, Na_2SO_4 -, Rb_2SO_4 - und Cs_2SO_4 -Lösungen gefällt, also durch entsprechende Alkalisulfate und durch $BaCl_2$ verunreinigt sind, so beobachtet man, daß sich bei etwa 900° kleine Mengen von HCl und nur Spuren von SO_3 zusammen mit weggehendem Wasser verflüchtigen. Meine genaueren Untersuchungen haben gezeigt, daß die Hydrolyse in diesem Falle sehr wenig davon abhängt, ob die Erhitzung in einem bei gewöhnlicher Temperatur befeuchteten oder in einem durch konz. Schwefelsäure getrockneten Luftstrom ausgeführt wird.

11. Veränderungen eines Verwachsungskonglomerats beim Erhitzen. Aus den Ergebnissen meiner Untersuchungen über die Temperatur des Beginns der Grauglut³⁾ erhellt, daß mit einem fertigen analytisch-chemischen Niederschlag beim Erhitzen in der Tat eine ganze Reihe von Veränderungen stattfindet, die zuerst schneller, alsdann immer langsamer vor sich gehen. Die Homogenität dieser Präparate (in weiterem Sinne des Wortes) wird sich übrigens dabei verändern. In den Fällen, bei denen vom Niederschlag als Hauptprodukt nur Wasser entweicht, steigt in der Regel die Homogenität des Verwachsungskonglomerats mit der Erhöhung der Temperatur und mit der Dauer der Erhitzung, da sich bei höherer Temperatur die Realkrystallsysteme schneller dem thermo-

¹⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 40, 196 (1904); vergl. diese Ztschrift. 48, 478 (1909). — ²⁾ D. Balarew, Ztschrift. f. anorg. Chem. 162, 344 (1927). —

³⁾ D. Balarew und N. Karabaschew, Kolloid-Ztschrift. 68, 261 (1934).

dynamischen Gleichgewicht nähern, die Elementarkryställchen sich vergrößern und sich mehr zueinander orientieren, die festen Bindungen sich auch vergrößern und in „Ordnung“ gehen. In den Fällen, bei denen aus dem Niederschlag auch ein anderes Gas als Produkt der Zersetzung entweicht, muß sich die in weiterem Sinne des Wortes aufzufassende Homogenität des Verwachsungskonglomerates zuerst vermindern, wegen der Zerstäubung der Elementarkryställchen; erst bei höherer und längerer Erhitzung fängt sie zu steigen an.

Die Tatsache, daß ein durch K_2SO_4 verunreinigter $BaSO_4$ -Niederschlag auch nach drei Monate langer Erhitzung noch kein konstantes Gewicht erreicht, wie auch die von mir beobachteten Tatsachen über die Temperatur des Beginns der Grauglut eines im Laboratorium dargestellten Krystallsystems zeigen, daß wir in der analytischen Chemie nie bis zu Gleichgewichtssystemen kommen.

12. Sekundäres Mitfallen. Veränderung der Reinheit eines in der analytischen Praxis dargestellten Niederschlags, bezw. der Zusammensetzung desselben mit der Zeit. Falls eine oder beide der fällenden Lösungen tertiäre, quaternäre, quintenäre usw. Elektrolyte sind, kann man sekundäres Mitfallen erwarten, besonders bei einem schnellen Mischen beider Lösungen. Falls man z. B. eine Na_2HPO_4 -Lösung mit einer $BaCl_2$ - oder $SrCl_2$ - oder $PbCl_2$ -Lösung schnell vermischt, ist es möglich neben $BaHPO_4$ ein Mitfällen von $Ba(H_2PO_4)_2$, $Ba_3(PO_4)_2$ usw., bezw. von entsprechenden Sr- oder Pb-Phosphaten zu veranlassen. Da aber alle diese Phosphate sich als besondere feste Phasen abscheiden, so müssen mit der Zeit die unter den gegebenen Umständen löslicheren Produkte verschwinden, und es muß in der Suspension endlich ein einziges Krystallphosphat zurückbleiben, wie das in der Tat meine Untersuchungen bestätigt haben¹⁾. Falls nur eines der möglichen sekundären Produkte schwer löslich ist, z. B. nur Ag_3PO_4 von allen möglichen Silberorthophosphaten, so enthält der Niederschlag aus H_3PO_4 und $AgNO_3$ beim Neutralisieren mit $NaOH$ nur Ag_3PO_4 , nur verunreinigt durch innerlich adsorbierte, an Ag reiche Silberschichten²⁾.

Übrigens ist das sekundäre Mitfallen nicht so gefährlich für die Homogenität des Niederschlags unter den Bedingungen der analytischen Bestimmung, mit Ausnahme des Falles, in dem die mitgefällten sekundären Produkte sehr nahe beieinander liegende Löslichkeitsprodukte haben oder in dem sie miteinander typische feste Lösungen bilden.

¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **97**, 144 (1916); vergl. diese Ztschrft. **57**, 380 (1918). — ²⁾ Die Schwankung der Ergebnisse bei der acidimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure nach Methode von M. Wagenaar [vergl. diese Ztschrft. **57**, 380 (1918)] steht sicher im Zusammenhang mit einer inneren Adsorption von H^+ - bezw. OH^- reicherer Adsorptionsschichten in den niedergefällten Teilchen.

In der Regel läßt sich ein typisch sekundäres Mitfällen durch entsprechendes Verlangsamen des Fällungsprozesses vollkommen vermeiden. Außerdem wird bei höherer Temperatur in der Regel das Anwachsen eines Produkts auf Rechnung eines anderen, bezw. der anderen schneller verlaufen, außer in dem Falle, in dem bei höherer Temperatur sich die Löslichkeit beider, bezw. mehrerer der schon gefällten Produkte einander angleichen.

13. Niederfällen verschiedener, durch innere Adsorption verunreinigter Teilchen bei ein und demselben Fällungsprozeß. Meine Untersuchungen haben gezeigt, daß beim Niederfällen in einem Guß z. B. einer K⁺ enthaltenden H₂SO₄- mit einer BaCl₂-Lösung, zwei Arten von Teilchen entstehen — die einen verunreinigt durch K₂SO₄, die anderen verunreinigt durch BaCl₂. Bei Veränderung der Bedingungen des Fällens verändert sich im allgemeinen auch der Habitus der beiden Arten von Teilchen, es bleiben aber trotzdem zwei Arten, wie das z. B. in Tabelle III und Abb. 22 (S. 256) angegeben, bezw. dargestellt ist.

Tabelle III.

Art und Weise des Fällens in einem Guß	Habitus der Teilchen %
m/10-BaCl ₂ - mit m/40-H ₂ SO ₄ -Lösung in der Kälte	a
" " " " " " " " Hitze	b
m/100 " " m/400 " " " " Kälte	c
m/40-H ₂ SO ₄ - mit m/80-KCl- mit m/10-BaCl ₂ -Lösung in der Kälte	d 1—95, d 2—5
" " " m/30 " " " " " " " " " "	e 1—50, e 2—5, e 3—45
" " " m/12 " " " " " " " " " "	f 1—60, f 2—5, h 3—35
" " " m/80-NaCl- " " " " " " " " " "	g 1—95, g 2—5
" " " m/30 " " " " " " " " " "	h 1—95, h 2—5
" " " m/12 " " " " " " " " " "	i 1—75, i 2—20, h 2—5
" " " m/90-NH ₄ Cl- " " " " " " " " " "	j 1—70, j 2—25, h 2—5
" " " m/35 " " " " " " " " " "	k 1—6, k 2—91, h 2—3
" " " m/15 " " " " " " " " " "	l 1—98, l 2—<0,5, h 2—1

Aus meinen obigen Ausführungen ergibt sich, daß, falls Krystallkeime z. B. von BaSO_4 mit einem gegebenen Salz (z. B. K_2SO_4) verunreinigt sind und in bestimmter Weise mit weiteren Krystallkeimen verwachsen (d 1, Abb. 22), das Verwachungskonglomerat (unter zwischen weiten Grenzen veränderlichen Bedingungen) nur in solcher Art und Weise

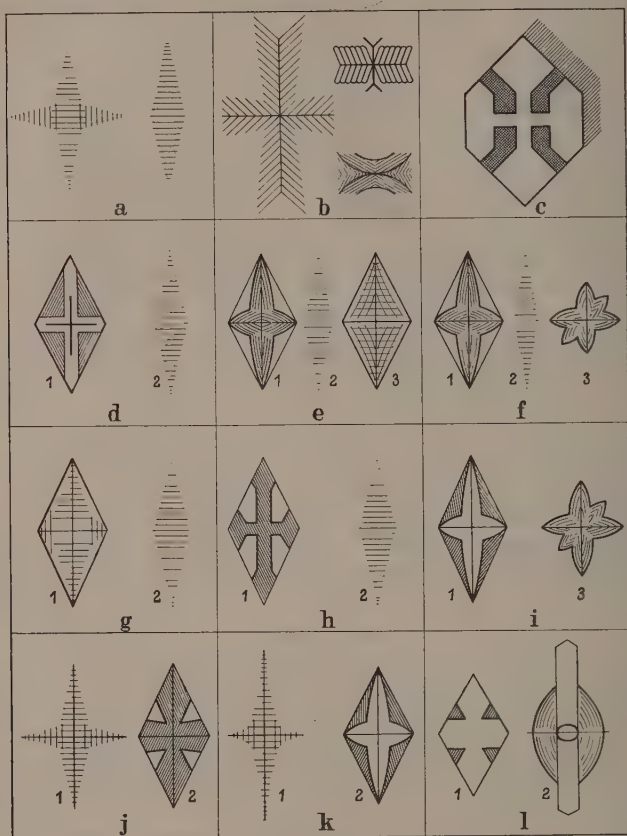


Abb. 22.

aufwachsen kann, daß weiterhin nur K_2SO_4 innerlich adsorbiert wird. Dasselbe gilt auch in unserem Beispiel von den mit BaCl_2 verunreinigten BaSO_4 -Teilchen (a, d, 2 Abb. 22). Die Adsorptionsfähigkeit der BaSO_4 -Verwachungskonglomerate gegenüber K_2SO_4 und BaCl_2 ist also bei einem verhältnismäßig schnelleren Niederfällen nicht ununterbrochen verändert, wie z. B. die der Kohle gegenüber zwei Gasen, sondern sprungweise in

dem Sinne, daß jedes z. B. mit BaCl_2 verunreinigte Teilchen, obwohl es sich in vielen Momenten seines Anwachsens in den Bedingungen befindet, bei welchen in seiner Umgebung K_2SO_4 in bestimmtem Überschuß ist, weiter anwachsen kann unter Einschließen nicht von K_2SO_4 , sondern wieder nur von BaCl_2 . Diese Eigentümlichkeit der Krystallverwachsungskonglomerate ist erklärlich durch den zusammengesetzten Bau der Adsorptionsschichten und durch die Übertragung bestimmter Oberflächenveränderungen tiefer im Innern der Krystallmasse¹⁾. Jedes Elementar-kryställchen in unserem Beispiel mit innerlich adsorbiertem K_2SO_4 verhält sich also im allgemeinen verschieden im Vergleich mit einem anderen, das durch innere Adsorption von BaCl_2 verunreinigt ist.

Die sprungweise Veränderung der Adsorptionsfähigkeit der Verwachsungskonglomerate gegenüber beiden ursprünglichen Salzen ist eine weitere Ursache der Unhomogenität eines Krystallniederschlags, auf die man besonders bei der vorläufigen Untersuchung des Fällungsprozesses große Aufmerksamkeit richten muß, wie das an anderer Stelle²⁾ von mir gezeigt wurde.

Je langsamer und bei je höherer Temperatur der Fällungsprozeß ausgeführt wird, desto mehr besteht der Niederschlag aus Teilchen, die in ein und derselben Weise verunreinigt sind.

14. Schichtstruktur der Makrokrystalle. In meiner letzten Arbeit in dieser Zeitschrift³⁾ habe ich gezeigt, daß die Krystalle von SrSO_4 , die in der Tat unter den günstigsten Bedingungen eines Niederfällens von homogenen Krystallkonglomeraten — Makrokrystallen — entstehen, auch nicht homogen sind, weder jeder für sich allein, noch auch untereinander. Wie wir gesehen haben, geht der Alterungsprozeß bei diesen Krystallen von Schicht zu Schicht vom Zentrum aus. Sicher werden die Krystalle (auch die Skelette) aller anderen Salze mehr oder weniger eine Schichtstruktur in dem soeben gegebenen Sinne besitzen.

Die in Punkten 9 und 13 festgestellten Tatsachen werfen weiterhin überhaupt ein neues Licht auf den möglichen Bau eines Realmakrokrystalles. Am Anfang würden von den Krystallkeimen eines gegebenen Salzes mehr H' oder OH' in Form von entsprechenden „Säuren“ oder „Basen“ innerlich adsorbiert werden. Durch diesen Umstand aber wird die Mutterlauge immer an OH' , bzw. H' reicher und reicher werden, bis sie zu einem bestimmten Zeitpunkt so alkalisch, bzw. sauer sein wird, daß der Makrokrystall nicht mehr H' , bzw. OH' , sondern OH' , bzw. H' innerlich zu adsorbieren beginnt. Jeder Makrokrystall kann übrigens mehr

¹⁾ D. Balarew und Newena Lukowa, Kolloid-Ztschrft. **52**, 222 (1930); vergl. diese Ztschrft. **96**, 90 (1934). D. Balarew und B. Srebrow, Kolloid-Ztschrft. **61**, 344 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 90 (1934). D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **66**, 317 (1934); **72**, 25 (1935.) — ²⁾ D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. **64**, 91 (1933). — ³⁾ Diese Ztschrft. **101**, 161 (1935).

oder weniger eine Schichtenstruktur besitzen, nämlich wegen des periodischen Nacheinanderordnens der dünneren oder stärkeren Schichten zweier Arten — saurer und basischer — Adsorptionsschichten. Selbstverständlich könnten auch die anderen fremden, echt innerlich adsorbierten Ionen, bezw. Salze eine ähnliche Schichtenstruktur eines Makrokrystsalls (eines Skeletts) bestimmen.

Ein Teil des innerlich eingeschlossenen Wassers, das beim Glühen weggeht, wird sich vielleicht bei teilweiser, gegenseitiger Neutralisierung beider Arten von „saurer“ und „basischer“ Adsorptionsschichten bilden.

Einige von mir noch nicht abgeschlossene Untersuchungen haben gezeigt, daß die Schichtenstruktur der verunreinigten NH_4Cl -Krystalle, bei denen eine solche vor langem schon festgestellt wurde¹⁾, im Zusammenhang mit einer periodischen Veränderung der pH -Werte in den verschiedenen Schichten der Krystalle steht.

15. Echt innerlich adsorbierte und echt fremd eingeschlossene Stoffe. In einem Realkrystallsystem muß man unterscheiden echt innerlich adsorbierte, bezw. eingeschlossene Stoffe — solche, durch deren Einschließen sich das System als Ganzes genommen dem Gleichgewicht nähert, und echt fremd eingeschlossene Stoffe, durch deren Einschließen sich das System als Ganzes genommen vom Gleichgewicht entfernt. Bei allen meinen Aufstellungen in dieser Zeitschrift ist nur die Rede von echt innerlich adsorbierten, bezw. eingeschlossenen (z. B. als feste Bindung) Stoffen gewesen, unter denen an erster Stelle das Wasser steht.

Beim Stehenlassen und bei höherer Temperatur werden sich die echten Krystallisationsfehler, verursacht durch das Einschließen eines echt fremden Stoffes, z. B. Kieselsäure-Gel in NaCl -Krystallen oder Ba -Ionen, zufällig mehr an bestimmter Stelle des Gitters eines BaSO_4 -Elementarkryställchens angesetzt, korrigieren.

16. Das bisher über die Krystallniederschläge Gesagte bezieht sich auch auf die amorphen, bezw. teilweise amorphen.

Löslichkeit und Korngröße.

Bis jetzt erklärt man die in der analytischen Chemie wohlbekannte Tatsache, daß beim Stehenlassen besonders bei höherer Temperatur die kleineren Teilchen eines Niederschlags verschwinden, durch die Ostwaldsche Annahme, daß (unter bestimmten Dimensionen) die kleineren Teilchen eine meßbar größere Löslichkeit besitzen und daß beim Stehenlassen ein molekulares Aufwachsen der größeren Teilchen auf Rechnung der kleineren stattfindet. Meine Ergebnisse haben aber das Umgekehrte gezeigt²⁾, nämlich, daß bei längerem Auswaschen z. B. von BaSO_4 -

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **33**, 303 (1932). — ²⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. B **28**, 78 (1935).

Makrokristallen die kleineren Teilchen peptisieren unter Loslösen von Elementarkryställchen mit kolloidalen Dimensionen. Ich konnte auch theoretisch beweisen¹⁾, daß die Kurve: Löslichkeit — Dimensionen der Teilchen nicht den Gang a (Abb. 23: Abszisse — Kantenlänge in μ , Ordinate — Löslichkeit) besitzt, wie Ostwald und alle anderen Forscher bis jetzt angenommen haben, sondern, daß diese Kurve den Gang c (dieselbe Abbildung) hat, in welchem ein Minimum existiert. Nach meinen Ergebnissen findet in der Tat beim Stehenlassen beim Sammeln der kleineren Kryställchen in größere folgendes statt.

Ein feinkörniger Niederschlag, der bei einem schnellen Niederfällen entstanden ist, besteht aus Teilchen, die auch Verwachsungskonglomeratenbau haben. Die Elementarkryställchen, bzw. die Elementarteilchen der letzteren haben sehr kleine Dimensionen und sind zueinander ungeordnet, bzw. schlecht orientiert. Beim Stehenlassen findet einerseits ein molekulares Auflösen der kleinsten Elementarteilchen — als für sich allein metastabil — und ein Loslösen von am schwächsten gebundenen — als solchen, die ein metastabileres Verwachsungskonglomerat als ein Makrokristall mit möglichst orientierten Elementarkryställchen darstellen — statt, andererseits ein molekulares Aufwachsen

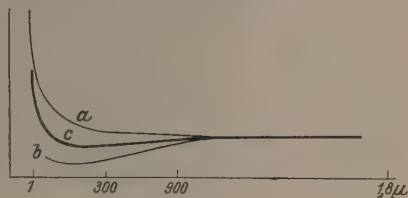


Abb. 23.

der größeren Elementarkryställchen, bzw. Anlagern der schwimmenden Submikronen an anderen Stellen manches Verwachsungskonglomerates, wo sie stabiler gebunden werden könnten. Es findet dabei im allgemeinen dasselbe statt, was bei dem Umrühren einer Suspension frisch zerriebener Krystallpulver vor sich geht²⁾.

Der Prozeß des Sichsammelns eines frisch abgeschiedenen Niederschlags besteht also nur teilweise aus einer molekularen Auflösung der kleineren Kryställchen und Aufwachsen der größeren. Dieser Prozeß hat noch eine zweite Seite, mit der er einen Charakter der Koagulation von Solen in Gele besitzt. Nach unendlich langem Stehenlassen verliert im allgemeinen aber kein Realkrystallsystem seine hohe Dispersität, da das thermodynamische Gleichgewicht im Krystallzustand im allgemeinen bei seiner kolloiddispersen Struktur vorliegt¹⁾³⁾.

Im folgenden Abschnitt sind weitere theoretische Beweise dafür gegeben, warum ein Verwachsungskonglomerat stabiler ist als ein einzelnes Kryställchen.

¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie 89, 268 (1934). —

²⁾ D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. 66, 51 (1934). — ³⁾ D. Balarew, Kolloid-Ztschrft. 66, 51 (1934).

Theoretische Begründung der Unhomogenität, bezw. Verunreinigung aller Realkrystallsysteme.

Die Hauptursache, die die Unhomogenität und in weiterem Sinne des Wortes die Verunreinigung aller Realkrystallsysteme bestimmt, liegt darin, daß ein ideal gebauter Krystall unmöglich in thermodynamisches Gleichgewicht mit seiner Umgebung kommen kann. An einer anderen Stelle habe ich experimentell und theoretisch gezeigt, wie sich dieses Gleichgewicht realisiert¹⁾. Ich möchte hier, wenn auch nur ganz kurz, einen Begriff meines Erfolges in dieser Richtung geben.

Damit ein einzelner, größerer oder kleinerer Krystall mit seiner Umgebung in thermodynamischem Gleichgewicht stehen kann, muß seine „Oberfläche“ unhomogen sein, speziell muß die Oberflächenspannung, bezw. die Ungesättigtheit der Ecken, der Kanten und der Umgebung der beiden größer sein als die einer Fläche, wie das in der Abb. 24 [Eine Fläche mit zwei Ecken eines Krystalls. Die Kurve stellt die Erhöhung der Oberflächenspannung um die Ecken herum dar. Abszisse der Kurve — Entfernung von den Ecken, Ordinate — Oberflächenspannung σ , a — normale Oberflächenspannung¹⁾] für die Oberflächenspannung (σ) schematisch dargestellt ist. Die größere Ungesättigtheit der Ecken, der Kanten und ihrer Umgebung eines einzelnen Krystalls kommt einerseits von ihrer Lage in letzterem und ihrer feinbaulichen Zusammensetzung, anderseits von der Über-

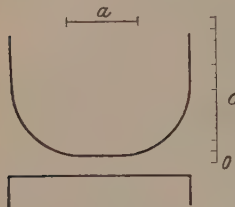


Abb. 24.

tragung dieser Ungesättigtheit weiter auf die Oberfläche, bezw. tiefer in die Krystallmasse. Es scheint aber, daß trotz dieser Ursachen, die bei den verschiedenen Gittertypen und den verschiedenen Systemen sich verschieden entwickeln, ein einzelner Krystall metastabil bleibt im Vergleich zu einem Verwachsungskonglomerat, besonders, falls das letztere ein Makrokrystall ist. Bei der Formierung jedes Makrokrystalls entstehen zwischen den teilweise zueinander orientierten Elementarkryställchen feste Bindungen mit glasähnlichem Bau (s. Abb. 20 u. 21, S. 246) mit sehr kleinen Dimensionen und ohne stöchiometrischer Zusammensetzung. Durch diese drei letztgenannten Umstände vergrößert sich entsprechend die Ungesättigtheit der Ecken, der Kanten und ihrer Umgebung, es findet dabei eine vollkommenere Kompensation der größeren Dampfspannung, bezw. Löslichkeit nach der Thomson-Gibbs, bezw. Ostwald-Freundlich-schen Gleichung statt, und damit muß wirklich ein Makrokrystall und überhaupt ein Verwachsungskonglomerat in der Regel stabiler sein als ein einzelnes Elementarkryställchen.

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. 32, 205 (1931); Ztschrft. f. Krystallographie A 89, 277 (1934).

Die Unhomogenität von Bau und Zusammensetzung der Makrokrystallsysteme und die unvollkommene Orientierung seiner Elementar-kryställchen (daher auch die innere Adsorption) hat also thermodynamische Grundlagen und ist deshalb wirklich unvermeidlich¹⁾.

Entsprechend der von mir entdeckten Übertragung verhält sich ein Verwachsungskonglomerat als etwas Ganzes für sich, und besitzt unter anderem auch seine eigene Löslichkeit, die sich sicher nur wenig von der Löslichkeit der ideal gebauten Einzelkrystalle gleicher Dimensionen unterscheidet.

Ist das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen sicher experimentell bewiesen?

Durch Umkrystallisierung kann man wirklich in der Regel die Verunreinigung durch fremde Salze bei allen Salzkristallsystemen unter die analytisch nachweisbaren Mengen $1/10^4$ — $1/10^3$ bringen, aber man kann, wie wir gesehen haben, bei den in der analytischen Chemie angewandten Methoden des Niederfällens sehr selten eine feste Phase erhalten, die praktisch von anderen Kationen oder Anionen frei ist. Durch Zerreiben, bezw. Zerreiben und Stehenlassen, bezw. längeres Stehenlassen kann man das in einem krystallwasserhaltigen Salzsystem innerlich adsorbierte Wasser unter die analytisch wägbaren Mengen vermindern²⁾, aber die durch eine analytisch-chemische Methode gebildeten Systeme sind immer wasserreicher.

Es folgt aus dem Gesagten, daß man ein von fremden Salzen und von Wasser praktisch freies Salzpräparat zur Hand haben kann, z. B. ein genügend altes Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Man kann aber von diesem Präparat durch chemisch-analytische Methode nicht direkt einen praktisch reinen Krystallniederschlag erhalten. Unabhängig davon habe ich in meiner ersten Aufstellung zur Frage in dieser Zeitschrift wie auch im ersten Abschnitte dieser Arbeit gezeigt, daß bei allen Krystallsystemen, insbesondere den im Laboratorium dargestellten, eine Kompensation der Abweichung der feinbaulichen Zusammensetzung von der stöchiometrischen durch die Zusammensetzung der festen Bindungen und innerlich adsorbierten Schichten stattfindet. Diese Kompensation wird in der Regel besonders nach dem Trocknen nie vollkommen sein.

Das über den Prozeß des Niederfällens Gesagte bezieht sich auf den Prozeß der Entwässerung, der Zersetzung eines Krystallsystems unter Gasabgabe, der Verwandlung eines Salzes in ein anderes usw.

Übrigens ist aus allem in diesem Abschnitt und überhaupt in dieser meiner Arbeit Aufgestellten klar, daß das Gesetz der konstanten und

¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. physik. Chem. A 171, 466 (1935); B 28, 78 (1935). — ²⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 161 (1935).

multiplen Proportion ein Grenzgesetz (Hüttig, a. a. O., S. 241) ist, da streng genommen die Zusammensetzung keiner chemischen Verbindung meßbar analytisch-chemisch konstant ist.

Man muß darum bei der Deutung der Ergebnisse der Versuche einer Atomgewichtsbestimmung die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz und der aus ihr erhaltenen Substanzen noch in dem Sinne der in dieser meiner Arbeit aufgestellten Behauptungen berichtigen.

Zusammenfassung.

Es wurde in dieser Arbeit

1. die Abhängigkeit zwischen einerseits der Reinheit eines analytisch-chemischen Niederschlags und anderseits der Größe und dem Habitus des Verwachsungskonglomerats, der Größe der Elementarkryställchen, der festen Bindungen und der Orientierung der ersteren zueinander, der Geschwindigkeit des Niederfallens, der Zeit des Stehenlassens nach dem Fällen, des Typus des Krystallgitters des Gebildes, der inneren Adsorption von fremden, von eigenen und von Wasser-Ionen, bzw. Molekülen, der Veränderungen im Niederschlag beim Erhitzen und speziell der inneren und äußeren Hydrolyse, der sprungweisen Veränderung der Adsorptionsfähigkeit der Salzsysteme gegen zwei Elektrolyte usw. gezeigt; dabei wurden

2. in großen Zügen die Bedingungen angegeben, bei denen der Prozeß des Niederfallens in der analytischen Chemie ausgeführt werden muß, damit der gegebene Niederschlag möglichst rein sei.

Außerdem wurde gezeigt,

3. daß die molekulare Unhomogenität, bzw. in weiterem Sinne des Wortes die Verunreinigung aller Krystallsysteme unvermeidlich ist, da sie thermodynamische Gründe hat,

4. daß das Sich-Sammeln feindisperser Sole, bzw. Kryställchen, bzw. Teilchen in Verwachsungskonglomeraten, bzw. Makrokrystallen auch im Zusammenhang mit der dabei eintretenden Annäherung des Systems an das Gleichgewicht steht,

5. daß jeder im wahrsten Sinn dargestellte Makrokrystall eine Schichtstruktur haben muß und endlich,

6. daß das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ein Grenzgesetz ist, und man deshalb die Ergebnisse bei der Atomgewichtsbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege auch unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit gemachten Angaben diskutieren muß.

Sofia, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Elektrometrische Schnellmethode zur Manganbestimmung im Wolframstahl.

Von

N. J. Chlopin¹⁾.

[Eingegangen am 15. April 1935].

Zur Manganbestimmung in Stählen werden in den Laboratorien der Stahlgießereien vorwiegend maßanalytische Methoden benutzt, wie die Verfahren nach Volhard-Wolff, Hampe, Smith (Silber-Persulfat) und die Wismutatmethode.

Von diesen erscheint die Silber-Persulfatmethode als die einfachste und schnellste, aber alle versagen bei der Kontrolle der Schmelze von Wolframstählen, denn entweder sind sie zu langwierig oder sie geben bei der Manganbestimmung ohne vorherige Abscheidung des Wolframs zu ungenaue Werte. Für die Fabriklaboratorien ist es daher von großer Wichtigkeit, eine schnelle und mit ausreichender Genauigkeit arbeitende Methode der Manganbestimmung zu besitzen, um dieselbe schnell in der Schmelze auszuführen, wenn die Charge Reste von Wolframstählen enthält.

Ich habe im Hinblick darauf mit der elektrometrischen Titrationsmethode Versuche ausgeführt. Von verschiedenen Analytikern sind wohl schon derartige Versuche angestellt worden, wobei meistens von der Methode nach Volhard-Wolff ausgegangen wurde. Diese Methode besitzt als eine der besten maßanalytischen Methoden zur Manganbestimmung eine allgemeine Bedeutung, doch ist es schwierig, den Endpunkt der Reaktion in Gegenwart des sich dabei bildenden braunen Niederschlags zu erkennen. Von B. F. Braun und M. H. Clapp²⁾ sind Versuche zur Aufstellung einer elektrometrischen Methode angestellt worden, wobei von ihnen sowohl das gewöhnliche potentiometrische System mit einer Kalomel-Platinelektrode, als auch das von H. H. Willard und Florence Fenwick³⁾ beschriebene System polarisierter Elektroden angewandt wurde. Jedoch ergab weder das eine noch das andere System befriedigende Werte. Ein Sprung wurde wohl am Ende der Titration erhalten, doch war er ungenau und nicht regelmäßig. Erich Müller und O. Wahle⁴⁾, die das gewöhnliche potentiometrische System gebrauchen, erklären, daß etwa 7 Minuten zur Erreichung eines beständigen Potentials erforderlich sind, wenn sich die Titration ihrem Ende nähert. Die von D. C. Cox⁵⁾ beschriebene und von D. A. Mc Innes und P. T.

¹⁾ Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. - ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 39 (1929); vergl. diese Ztschrft. **86**, 260 (1931). - ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **72**, 56 (1927). - ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **129**, 33 (1923); vergl. diese Ztschrft. **63**, 146 (1923). - ⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2138 (1925); vergl. diese Ztschrft. **68**, 253 (1926).

Jones¹⁾ modifizierte Methode der Differentialtitration gibt ebenfalls keine befriedigenden Werte. Bessere erzielt man nach der Methode von C. W. Foulk und A. T. Bawden²⁾, in der Variation nach Braun und Clapp, jedoch kann auch diese Methode nicht für den obengenannten Zweck empfohlen werden.

G. L. Kelley³⁾ hat die Wismutatomethode zur potentiometrischen Titration umgearbeitet; so lange aber die Bestimmung mit der Abtrennung eines Niederschlags verbunden ist, läßt sich die Methode nicht genügend schnell ausführen.

I.

System Platin-Wolfram-Elektrode.

A. Salpetersäure Lösung.

Wie bekannt, beruht die Silber-Persulfatmethode nach H. P. Smith⁴⁾ auf der Oxydation des Mangans in salpetersaurer Lösung durch Ammonpersulfat in Gegenwart von Silbernitrat als Katalysator und auf der Titration der gebildeten Permangansäure mit arseniger Säure. Das galvanische System wurde von uns in folgender Weise zusammengestellt: Das Element hatte eine Spannung von 1,45 V, der Widerstand betrug 28000 Ohm, als Elektroden dienten Wolfram und Platin und als Indikator ein Galvanometer (Pyrometer) mit einer Skala von 16 mV. Zum Mischen diente ein elektrischer Rührer.

Als Ausgangsmaterial diente eine Lösung von Mangansulfat, die in 10 ccm 0,001 g Mangan enthielt. Zur Titration bereiteten wir eine 0,01 n-Lösung von arseniger Säure. Chrom, Nickel und Wolfram wurden in Form von Lösungen ihrer Salze zugegeben. Der Versuch vollzog sich in folgender Weise: Zu 10 ccm der Mangansulfatlösung, die sich in einem Becherglas von 400 ccm befanden, wurden 20 ccm Salpetersäure (D 1,1), darauf 50 ccm heißes Wasser, 10 ccm 1,7%iger Silbernitratlösung und 3 ccm (1 g) Ammonpersulfatlösung zugegeben. Das Glas wurde bis zum Auftreten der himbeerroten Färbung auf eine erwärmte Eisenplatte gestellt (die Temperatur stieg dabei nicht über 60° C), dann kühlte man die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur ab und spritzte die Wandungen des Glases mit kaltem Wasser ab, bis das Volumen der Flüssigkeit 180—200 ccm erreichte. Darauf erfolgte ein Zusatz von 3 ccm einer 5%igen Chlornatriumlösung und hierauf die elektrometrische Titration mit arseniger Säure.

Schon die ersten Versuche zeigten, daß unter diesen Bedingungen bei Erreichung des Äquivalenzzustandes ein hinreichend genauer Poten-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 2831 (1926); vergl. diese Ztschrft. 73, 405 (1928). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 48, 2045 (1926). — ³⁾ W. W. Scott, Standard-Methods of Chemical Analysis II (1927). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 52, 223 (1913).

tialsprung eintrat. Weiter wurde der Einfluß von Chrom, Nickel und Wolfram untersucht, weil diese Elemente sich gerade bei der volumetrischen Manganbestimmung nach der Methode von Smith unangenehm bemerkbar machen. In bezug auf Wolfram wurden die Versuche anfangs so durchgeführt, daß dasselbe durch Zugabe einer gesättigten Lösung von Natriumphosphat in Lösung gebracht wurde.

Wie aus Tabelle I (Versuche Nr. 1, 2, 3, 4) zu ersehen ist, beeinflußt die Anwesenheit von Chrom und Nickel selbst in größeren Mengen (bis zu 5%) den Potentialsprung nicht. Die Anwesenheit von Natriumphosphat behindert die Genauigkeit des Sprungs, denn in diesem Fall bewegt sich während der Zugabe der arsenigen Säure der Zeiger an der Skala langsam fort. Der Sprung ist bei Erreichung des Äquivalenz-

Tabelle I.

Nr.	Mn SO ₄ - Lösung ccm	Cr %	Ni %	W %	Na ₂ HPO ₄ - Lösung ccm	HNO ₃ (D 1,2) ccm	0,01 n- As ₂ O ₃ - Lösung ccm	Bewegung des Pfeiles
1	10	—	—	—	—	—	5,4	Genauer Sprung
	10	—	—	—	—	—	5,2	
	10	—	—	—	—	—	5,3	
2	10	5	—	—	—	—	5,25	
	10	5	—	—	—	—	5,30	
	10	5	—	—	—	—	5,25	
3	10	—	5	—	—	—	5,35	
	10	—	5	—	—	—	5,35	
	10	—	5	—	—	—	5,35	
4	10	1	5	—	—	—	5,30	
	10	1	5	—	—	—	5,35	
	10	1	5	—	—	—	5,25	
5	10	—	—	1	15	—	5,50	Der Zeiger klettert dann und wann. Der Sprung ist nicht ge- nügend genau.
	10	—	—	1	15	—	5,40	
	10	—	—	1	15	—	5,55	
	10	—	—	20	30	5	5,75	
	10	—	—	20	30	10	5,65	
	10	—	—	20	30	20	5,30	
6	10	—	—	—	15	—	5,50	
	10	—	—	—	15	—	5,40	
	10	—	—	—	30	—	5,2	
	10	—	—	—	30	—	5,3	
7	10	—	—	20	—	—	5,2	
	10	—	—	20	—	—	5,3	
	10	—	—	20	—	—	5,3	
8	10	5	—	20	—	5	5,10	Genauer Sprung
	10	5	—	20	—	10	5,25	
	10	5	—	20	—	10	5,20	

zustandes nicht genügend scharf erkennbar, auch bei einiger Übung und bei bekanntem Unterschied (Tabelle I, S. 265, Nr. 5 und 6). Ein vollständig anderes Bild wurde bei Abwesenheit von Natriumphosphat (Tabelle I, S. 265, Nr. 7) erhalten; obwohl sich ein bedeutender Niederschlag von Wolframsäure bildete, war der Endsprung der Potentiale deutlich zu erkennen.

Die Methode wurde zuerst an einem Stahl ausprobiert, welcher $\text{Mn} = 0,41\%$, $\text{Cr} = 0,16\%$, $\text{Ni} = 0,24\%$ enthält.

Wie aus der Tabelle II zu ersehen ist, schreitet der Zeiger an der Skala während der Titration langsam fort, und erst wenn der Äquivalenzzustand fast erreicht ist, wird die Fortbewegung schneller, um zum Schluß der Reaktion einen bemerkbar starken Ausschlag zu geben. Der größte Potentialsprung erreicht in diesem Falle 0,8 mV im Intervall zwischen 5,0 und 5,2 ccm des Reagenses. Daher liegt das Maximum nach der Formel $\frac{\Delta E}{\Delta C}$ bei 5,1 ccm der Lösung von arseniger Säure.

Aus diesen Beobachtungen haben wir folgenden praktischen Schluß für die Bestimmung des Endpunkts der Titration gezogen: Unter schnellem Mischen der Lösung gibt man in rascher Tropfenfolge die arsenige Säure zu, wobei der Zeiger am Galvanometer in Ruhe verbleibt. (Mitunter ist nur eine schwache Bewegung des Zeigers innerhalb eines kleinen Skalenteils bemerkbar.) Nähert sich die Titration dem Äquivalenzpunkt, so beginnt ein langsames Fortschreiten des Zeigers nach links, was als Warnungszeichen für den Arbeitenden dienen kann; dann folgt eine schnelle und entschiedene Bewegung des Zeigers um 3—4 Punkte der Skala. Dieser Moment bedeutet den Endpunkt der Titration.

Tabelle II.

Manganbestimmung im Stahl Nr. 12975.

Salpetersaure Lösung. Elektroden: Platin-Wolfram.

Widerstand 28000 Ohm. Volumen 180 ccm. Temperatur 23—25° C.

C 0,01 n-As ₂ O ₃ -Lösung ccm	E mV	$\frac{\Delta E}{\Delta C}$	
0	10,25		
4,6	10,0		
—	—		
4,8	9,95		
—	—	75	
5,0	9,80	—	
—	—	400	Maximum
5,2	9,00	—	
—	—	100	
5,4	8,80	—	

Tabelle III.

Elektrometrische Mangantitration. Elektroden: Platin-Wolfram.

Nr. des Stahles	Im Stahl in ‰			Gefunden Mangan			
				Nach Hampe	Elektrometrisch		
	Cr	Ni	W		Salpeter- saure Lösung	Schwefelsaure Lösung Mit Katalysator	Ohne Katalysator
7609	0,15	0,38	—	0,53	0,54	0,52	0,54
					0,51	0,55	0,54
				0,53	0,54	0,55	0,54
4484	0,21	0,39	—	0,87	0,91	0,91	0,90
					0,92	0,92	0,90
				0,87	0,91		0,90
17754	0,98	0,30	—	0,43	0,45	0,46	0,46
				0,41	0,48	0,46	0,46
					0,45	0,45	0,46
2809	5,08	0,31	18,45	0,35	0,33	0,34	0,32
				0,35	0,35	0,34	0,32
				0,35	0,34		
19774	0,16	4,11	0,56	—	0,38	0,37	0,38
					0,38	0,37	0,38
					0,38	0,38	0,38
1687	1,60	4,32	0,95	0,40	0,45	0,44	0,45
				0,38	0,45	0,44	0,45
				0,38	0,47		
7531	0,21	0,50	0,50	0,71	0,72	0,74	0,71
				0,71	0,71	0,72	0,70
					0,71		
1050	0,82	0,46	4,0	0,53	0,55	0,55	0,52
				0,50	0,55	0,56	0,54
				0,50	0,55		0,52
1474	1,65	Spur	2,43	0,30	0,30	0,30	0,31
				0,30	0,30	0,31	0,30
					0,32	0,32	0,33
0718	0,26	0,32	Spur	0,42	0,41	0,43	0,42
				0,39	0,44	0,42	0,43
4639	0,14	0,76	—	9,90	—	—	9,97
							9,90
							9,97

Wie diese Arbeitsweise sich in der Praxis auswirkt, zeigt die Tabelle III, in welcher die von uns erhaltenen Resultate verschiedener Stahlproben, die auf diese Weise untersucht wurden, angegeben sind. Diese Versuche bestätigen völlig die von uns vorher ausgeführten Analysen. Wie die

Tabelle III (S. 267) zeigt, beeinflussen auch bedeutende Mengen Chrom, Nickel und Wolfram die Resultate der Titration nicht. Auch der Niederschlag der Wolframsäure stört nicht, nur darf man ihn sich nicht an den Glaswänden fest ansetzen lassen. Dieses erreicht man leicht dadurch, daß man sofort nach dem Abkühlen der Lösung titriert.

B. Schwefelsaure Lösung.

Wolframstähle lösen sich nicht schnell genug in Salpetersäure allein. Das Lösen gelingt bedeutend schneller in einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure. Das Problem der Titration der arsenigen Säure in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat ist aber, wie K. Gleu¹⁾ sagt, ebenso alt wie die Maßanalyse selbst. Ihm gelang es auch, diese Frage durch Verwendung von Osmiumtetroxyd als Katalysator zu lösen, wobei sich zeigte, daß schon Spuren von Osmiumtetroxyd genügen, um die Reaktion zwischen arseniger Säure und Permanganat zu beschleunigen. Unter Benutzung dieser Erfahrung beschlossen wir, diese Möglichkeit auszuprobieren, um sie für die elektrometrische Titration der Permangansäure mit arseniger Säure in schwefelsaurer Lösung zu verwenden.

Nach den Anweisungen Gleus benutzten wir eine 0,01 m-Lösung von Osmiumtetroxyd in 0,1 n-Schwefelsäure und setzten davon zur Titration 3—5 Tropfen als Katalysator zu 200 ccm der zu titrierenden Lösung zu. Die Schwefelsäurekonzentration der Lösung war dabei 0,7 n.

Zur Nachprüfung der Wirkung des Osmiumtetroxyds bei der Titration einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure mit einer 0,1 n-Permanganatlösung überzeugten wir uns von seiner katalytischen Wirkung. Bei schwächeren Lösungen (0,01 n) machte sich jedoch diese Wirkung nur in geringem Maße bemerkbar.

Bei der elektrometrischen Titration in schwefelsaurer Lösung, sowohl mit dem Katalysator Osmiumtetroxyd, als auch ohne ihn war der Endpunkt deutlicher festzustellen, als in salpetersaurer Lösung. Vergleichende Angaben darüber sind in der Tabelle III (S. 267) angeführt, aus welcher auch zu ersehen ist, daß sogar bei hohem Mangangehalt (Stahl, Nr. 4639) diese Methode durchaus befriedigende Resultate gibt, obwohl wir gerade in diesem Falle sehr kleine Einwagen (0,1 g) angewendet haben. Bei den Gehalten, mit welchen bei der Manganbestimmung in Stählen zu rechnen ist, liegt kein Grund vor, Osmiumtetroxyd als Katalysator zuzugeben, da die Deutlichkeit des Potentialsprunges und die Genauigkeit der Titration in beiden Fällen die gleiche ist.

Bei diesen Versuchen haben wir auch den Einfluß anderer Faktoren auf die Genauigkeit der Titration beobachtet, wie Konzentration der Salpetersäure und Schwefelsäure, des Silbernitrats, des Chlornatriums und die Temperatur.

¹⁾ Diese Ztschrft. 95, 305 (1933).

II.

Elektrodensystem Platin-Carborund.

Bei der hohen Empfindlichkeit des Elektrodensystems Platin-Carborund stellten wir eine Reihe von Versuchen an, wie weit dieses System bei der Titration anwendbar ist. Als Elektroden wurden ein reiner Platindraht von 0,2 mm Durchmesser und ein nicht durchbohrtes Bruchstück Carborund aus einem elektrischen Ofen verwendet. Die übrigen Bestandteile waren dieselben wie bei den beschriebenen Versuchen. Zu ihnen wurden auch die nämlichen Stähle, die zu den vorherigen Versuchen gedient hatten, sowohl in salpetersaurer, als auch in schwefelsaurer Lösung benutzt. Auch hier fanden wir genauere Resultate in der schwefelsauren Lösung. Die in der Tabelle IV angegebenen Titrationen zeigen, daß man mit diesem System sehr gute und genaue Werte erhält. Mithin kann, je nach den vorhandenen Apparaturen, jedes Laboratorium entweder das eine oder das andere System benutzen.

Tabelle IV.

Elektrometrische Manganbestimmung. Elektroden: Platin-Carborund.
Schwefelsaure Lösung.

Nr. des Stahles	% Gehalt im Stahl			Gefunden Mangan	
	Cr	Ni	W	nach Hampe	elektrometrisch
7609	0,15	0,38	—	0,53	0,54
				0,53	0,54
					0,54
4484	0,21	0,39	—	0,87	0,90
				0,87	0,90
19754	0,98	0,30	—	0,43	0,44
				0,41	0,44
					0,44
2809	5,08	0,31	18,45	0,35	0,32
				0,35	0,33
0718	0,26	0,32	Spur	0,42	0,39
				0,39	
				0,42	

III.

Analysenvorschrift.

Nach den gemachten Erfahrungen schlagen wir folgende Arbeitsweise zur Ausführung dieser Bestimmung vor:

Gang der Analyse. Man gibt eine Einwage von 0,2 g des zu untersuchenden Stahls in ein Becherglas von 400 ccm, feuchtet mit 3 ccm destilliertem Wasser an, gibt 25 ccm Schwefelsäure (1:3) zu und stellt das

Glas zum Lösen des Stahls auf eine erwärmte Eisenplatte. Nach Beendigung der ersten, stürmischen Reaktion gibt man 5—7 Tropfen Salpetersäure (D 1,2) zu und, nach Auflösung der Stahlspäne, noch einige weitere Tropfen bis zur Beendigung des Aufbrausens und bis zum Übergang der dunklen Farbe in eine gelbliche. Bei Stählen mit hohem Wolframgehalt kann man zur Oxydation auch konz. Salpetersäure (D 1,4) benutzen. Die Lösung wird bis zur Vertreibung der Stickoxyde gekocht. Dann gibt man 40 *ccm* kochendes Wasser und darauf sofort aus einer Pipette 10 *ccm* einer 1,7%igen Silbernitratlösung zu. Die Trübung, die durch den Wolframniederschlag entsteht, bleibt unbeachtet.

Hierauf fügt man noch 3 *ccm* Ammonpersulfatlösung (100 *g* in 300 *ccm* Wasser) zu und läßt die Lösung so lange in der Wärme stehen (ihre Temperatur soll dabei 60° C nicht übersteigen), bis sie völlig gerötet ist, was innerhalb von 5 Minuten eintreten soll. In keinem Falle darf die Lösung dabei gekocht oder zu lange in der Wärme gehalten werden.

Jetzt kühlt man die Lösung auf Zimmertemperatur (20—25° C) ab und spritzt die Glaswandungen mit destilliertem Wasser ab, wobei man das Volumen auf 200 *ccm* bringt. Man gibt 3 *ccm* einer 5%igen Chlor-natriumlösung zu und titriert sofort elektrometrisch mit arseniger Säure, wozu man das Gefäß natürlich in den elektrometrischen Titrationsapparat stellt. Nach Einführung der Elektroden, Schließen des Stromes und Umrühren der Lösung stellt sich der Zeiger des Galvanometers auf einen bestimmten (vom eingeschalteten Widerstand abhängigen) Punkt ein. Bei gleichmäßigem und genügend schnellem Umrühren der Lösung (ohne Verspritzen) läßt man die Lösung von arseniger Säure in schneller Tropfenfolge in den durch den Rührer gebildeten Flüssigkeitstrichter eintropfen. Der Zeiger des Galvanometers verbleibt dabei gewöhnlich in Ruhe und beginnt sich erst gegen Ende der Titration langsam zu bewegen, was als Zeichen für eine vorsichtige Fortsetzung der Titration dient. Bei Erreichung des Endpunktes macht der Zeiger eine schnelle Bewegung über einen größeren Skalenteil (4—5 Teilstriche). Dieser Moment zeigt den Endpunkt an, bei welchem die Zugabe von arseniger Säure einzustellen ist.

Zusammenfassung.

1. Die Elektrodensysteme Platin-Wolfram und Platin-Carborund (Graphit) sind durchaus zur elektrometrischen Manganbestimmung mit arseniger Säure in saurer Lösung geeignet.

2. Die elektrometrische Silber-Persulfatmethode erscheint genügend schnell und genau zur Manganbestimmung in Wolframstählen.

3. Die Anwesenheit auch größerer Mengen von Chrom, Nickel und Wolfram beeinflußt die Genauigkeit der elektrometrischen Titration nicht.

Beiträge zu unserer Abhandlung: „Über die Bestimmung des Hexamethylentetramins usw.“

Von

E. Schulek und Wilhelmine Gervay.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königl. Ungar. Staatlichen Hygienischen Instituts Budapest.

[Eingegangen am 6. Mai 1935.]

Unlängst haben wir in dieser Zeitschrift¹⁾ zwei Verfahren zur Bestimmung des Hexamethylentetramins veröffentlicht. Nach dem einen Verfahren wird die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Hexamethylentetraminlösung wiederholt einer Destillation unterworfen; in einem aliquoten Teil des auf 100 *ccm* aufgefüllten Destillates wird der Formaldehyd nach dem KCN-Verfahren von E. Schulek²⁾ bestimmt. Das andere Verfahren, das man nur bei geringen Mengen von Hexamethylentetramin anwenden kann, ist ein direktes Verfahren ohne Destillation. Bei diesem Verfahren wird die Hexamethylentetraminlösung mit 2 Tropfen 50%iger Schwefelsäure angesäuert und auf heftig kochendem Wasserbad 10 bis 20 Minuten erwärmt, um eine vollständige Hydrolyse zu erzielen. Das Hexamethylentetramin zerfällt während des Erhitzens quantitativ zu Ammoniak und Formaldehyd; letzterer wird unmittelbar, ohne Destillation, nach dem Verfahren Schuleks bestimmt. Die mit dem vereinfachten Verfahren erhaltenen Werte sind etwas niedriger als die durch das Destillationsverfahren erhaltenen. Wir konnten laut Angaben unserer ersten Mitteilung ungefähr 98% des eingewogenen Hexamethylentetramins bestimmen. In unserer Mitteilung gaben wir auch an, daß kleine Mengen von Anhydromethylen-citronensäure das abgekürzte Verfahren nicht stören; die erwähnte Säure erleidet nämlich beim Erwärmen auf dem Wasserbad kaum eine Zersetzung.

M. J. Schulte³⁾ hat mit dem oben angeführten, vereinfachten Verfahren den Hexamethylentetramingehalt von Helmitol (Anhydromethylen-citronensäure und Hexamethylentetramin) bestimmt. Nach seiner Beobachtung wird Formaldehyd auch aus Anhydromethylen-citronensäure während des Erwärmens frei gemacht, wodurch höhere Werte erhalten werden. So erhielt er bei seinen Versuchen mit reinem Hexamethylentetramin 80,5%, bzw. 82,6%, in Gegenwart von Anhydromethylen-citronensäure dagegen 90,3% der Einwage zurück.

Auf Grund der Mitteilung Schultes haben wir unser vereinfachtes Mikroverfahren ohne Destillation nachgeprüft. Unsere neuen Versuche

¹⁾ Diese Ztschrift. 92, 406 (1933). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 58, 732 (1925); vergl. diese Ztschrift. 92, 410 (1933). — ³⁾ Aan P. van der Wielen, S. 99 (1934). Festschrift D. B. Uitgivers-Maatschappy. N. V. Amsterdam; vergl. auch diese Ztschrift. 91, 400 (1933).

haben die Resultate unserer früheren Mitteilung in allem gerechtfertigt. Bei dem von uns angegebenen Mikroverfahren müssen aber folgende Punkte besonders beachtet werden:

1. Die saure Hydrolyse muß bei 100° , also auf heftig kochendem Wasserbad vorgenommen werden.

2. Zur Hydrolyse verwende man einen möglichst dünnwandigen und breitbodigen Erlenmeyerkolben mit Glasstöpsel, welcher so auf das Wasserbad zu stellen ist, daß der ganze Kolbenboden von den Dämpfen umgeben wird.

Falls ein entsprechendes Wasserbad oder ein geeigneter Kolben nicht zur Verfügung steht, ist es ratsam, die saure Hydrolyse, bezw. Zersetzung des Hexamethylentetramins unter Verwendung eines Rückflußkühlers durch Kochen mit freier Flamme durchzuführen. Zur Bestimmung des freigewordenen Formaldehyds ist auch in diesem Falle das oben angeführte KCN-Verfahren zu empfehlen. Wir bemerken gleich, daß dieses Verfahren, wie von A. Mutschin¹⁾ angegeben, in Gegenwart von reduzierenden Substanzen mit dem besten Erfolg anzuwenden ist.

Die Arzneimittel sind nämlich zumeist mit Zucker oder anderen Substanzen gemischt, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure aldehyd- und ketonartige Verbindungen liefern.

Bei unseren neuen Versuchen bedienen wir uns als Kontrolle des Destillationsverfahrens. Der Formaldehyd wurde im Destillat ebenfalls mit der KCN-Methode bestimmt. Die Romijnsche jodometrische Formaldehydbestimmung kann nämlich wegen der in das Destillat gelangenden aldehyd- und ketonartigen Verbindungen und der SO_2 -Dämpfe nicht verwendet werden. Zur Feststellung des störenden Einflusses von SO_2 auf die Formaldehydbestimmung wurden Versuche in Gegenwart von SO_2 angestellt. Es ergab sich, daß ein nicht zu großer Überschuß an SO_2 das KCN-Verfahren kaum stört. (Vor Zugabe von KCN wurde allenfalls das alkalisch gemachte Reaktionsgemisch 10 Minuten stehen gelassen.) Beim Romijnschen Verfahren fielen die Formaldehydwerte, von der SO_2 -Menge abhängig, höher aus. Um in diesem Falle die Romijnsche jodometrische Formaldehydbestimmung anzuwenden zu können, muß man diese derart abändern, daß zu der zu bestimmenden Formaldehydlösung Natriumhydrosulfit (NaHSO_3) im Überschuß zugegeben wird und danach in einem aliquoten Teil der Lösung der Formaldehyd, das Schwefeldioxyd und das zugegebene Natriumhydrosulfit, in einem anderen aliquoten Teil das Schwefeldioxyd und der Natriumhydrosulfit-Überschuß gemessen werden. Die Ausführung des Verfahrens ist die folgende: Der SO_2 -haltige Formaldehyd (etwa 15–20 mg Formaldehydgas) wird in einem Meßkolben von 105 ccm Inhalt nach Zugabe von ungefähr 0,1 g NaHSO_3 mit destilliertem Wasser bis zur Marke

¹⁾ Diese Ztschrift. 99, 335 (1934).

aufgefüllt. Nach 10 Minuten werden aus der Stammlösung 2mal 50 *ccm* entnommen. Den einen Teil läßt man zu einer mit Schwefelsäure schwach angesäuerten 0,1 n-Jodlösung von bekanntem Titer zufließen und titriert den Jodüberschuß mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurück (Bestimmung von SO_2 und vom überschüssigen Natriumhydrosulfit!). Den anderen Teil läßt man zu einer 0,1 n-Jodlösung mit ebenfalls bekanntem Titer zufließen und macht diese danach mit 10%iger Natronlauge alkalisch. Nun werden das Schwefeldioxyd, das gesamte Natriumhydrosulfit und der Formaldehyd gemeinsam gemessen. Der Überschuß an Jod wird auch in diesem Falle mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurückgemessen. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt die Menge des Formaldehyds und des durch denselben gebundenen Natriumhydrosulfits. Dieses abgeänderte Romijnsche Verfahren gibt gut annähernde Werte, jedoch ist sein Gebrauch wegen seiner Umständlichkeit weniger anzuraten.

Tabelle I.

Einwage an Hexamethylen- tetramin <i>mg</i>	Zugemischt wurde	Hexamethylentetramin gefunden			
		Wasserbadverfahren		Destillationsverfahren	
		<i>mg</i>	%	<i>mg</i>	%
Einzel 0,925 in 10 <i>ccm</i>	—	0,9155	98,97	0,9028	97,60
		0,9178	99,22	0,9096	98,33
		0,9120	98,59	0,9057	97,91
		0,9214	99,61		
		0,9190	99,35		
		0,9167	99,10		
1,019 in 10 <i>ccm</i>	—	0,9996	98,10	—	—
		0,9926	97,41		
1,019 in 10 <i>ccm</i>	1 <i>mg</i> Anhydro- methylen- citronensäure	1,0066	98,78	—	—
		1,0020	98,33		
0,978 in 10 <i>ccm</i>	—	0,9599	98,15	—	—
		0,9529	97,43		
0,978 in 10 <i>ccm</i>	1 <i>mg</i> Anhydro- methylen- citronensäure	0,9587	98,02	—	—
		0,9680	98,98		

In den Tabellen I und II (S. 274) geben wir die Resultate unserer neuesten Versuche mit Hexamethylentetramin wieder. Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist sowohl das Wasserbadverfahren, wie das Destillationsverfahren gleich gut verwendbar. Aus der Tab. I ergibt sich auch, daß kleine Mengen von Anhydromethylen-citronensäure die Bestimmung nicht, oder nur in sehr geringem Maße, stören.

Im Zusammenhang mit unseren neuen Versuchen haben wir auch die Beobachtung gemacht (siehe Tab. II), daß die wäßrige Lösung von Hexamethylentetramin nicht ganz beständig ist, sondern nach längerem Stehen eine Hydrolyse erleidet. Der dabei freigewordene Formaldehyd erleidet wahrscheinlich eine Oxydation durch die Einwirkung des gelösten Sauerstoffes, was mit der Bildung von Ammoniumformiat verbunden ist. Wir konnten diese Zersetzung an zwei Hexamethylentetraminlösungen, die 2, bzw. 4 Monate alt waren, feststellen. Unsere Versuche betreffs Beständigkeit der Hexamethylentetraminlösungen sind in der Tab. II angeführt.

Tabelle II.

Untersucht wurde	Einwage	Hexamethylentetramin gefunden			
		Wasserbadverfahren		Destillationsverfahren	
		mg	%	mg	%
Hexamethylen- tetramin Tabl. I zu 0,5 g	0,944 mg in 10 ccm	0,9260 0,9144	98,10 96,86	0,9167 0,9167	97,11 97,11
Hexamethylen- tetramin Tabl. II zu 0,5 g	0,881 mg in 10 ccm	0,8653 0,8723	98,22 99,01	0,8688 0,8688	98,62 98,62
Hexamethylen- tetramin-Lösung „33 %“	3,351 mg in 10 ccm	0,9680 0,9680	28,89 28,89	0,9669 0,9751	28,85 29,10
Hexamethylen- tetramin-Lösung — 1,003 mg in 10 ccm —	1,003 mg in 10 ccm	0,9856 0,9914 0,9961	98,26 98,84 99,31	—	—
Dieselbe Lösung nach 2 Monaten	1,003 mg in 10 ccm	0,8933 0,8957	89,06 89,30	0,8991 0,9031	89,64 90,04
Eine alte Hexa- methylentetramin- Lösung — 1,224 mg in 10 ccm — nach 4 Monaten	1,224 mg in 10 ccm	1,030 1,028	84,15 83,99	1,047 1,051	85,54 85,88

Die Resultate der neueren Versuche zusammenfassend, können wir feststellen, daß das Mikroverfahren ohne Destillation, besonders bei der Untersuchung von zuckerhaltigen Arzneimischungen, mit genügender Genauigkeit anwendbar ist. Das Destillationsverfahren liefert genauere Werte. Es darf nicht außer acht gelassen werden, daß die stark verdünnten Hexamethylentetraminlösungen während eines längeren Aufbewahrens eine Zersetzung erleiden.

Über die quantitative Bestimmung des Urethans auch in Gegenwart von Amidopyrin, Theobromin, Coffein, Barbitursäure- und Carbamidderivaten.

Von

E. Schulek und Wilhelmine Gervay.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königl. Ungar. Staatlichen
Hygienischen Instituts Budapest.

[Eingegangen am 6. Mai 1935.]

Die pharmazeutische Praxis hat oft die Aufgabe, aus in Wasser nur mäßig oder schwer löslichen Arzneimitteln konzentrierte wäßrige Lösungen herzustellen. In solchen Fällen leisten die hydrotropen Substanzen gute Dienste. Die Hydrotropie, die lösende Eigenschaft etlicher Substanzen, wie der Salze der Cholsäuren, der Benzoesäure, Benzoesulfosäure, der Naphthalinsäure, Naphthalinsulfosäure, der hydroaromatischen Carbonsäuren usw., dann des Carbamids, Äthylurethans¹⁾ usw. ist zwar lange bekannt, doch ist die Ursache dieser Erscheinung in manchen Fällen nicht genügend aufgeklärt worden. Die hydrotrope Eigenschaft der genannten Stoffe zeigt sich gegen die verschiedensten Gruppen der Arzneimittel, wie Alkohole, Ketone, Ester, Öle, Basen, Säuren, Alkaloide usw. Nicht alle in der pharmazeutischen Praxis verwendeten hydrotropen Substanzen sind ohne pharmakodynamische Eigenschaften. So ist zum Beispiel das Äthylurethan schon lange als mild wirkendes Beruhigungsmittel bekannt. Nun wird es sehr gerne als hydrotropes Mittel zum Lösen der Barbitursäurederivate, der Carbamidderivate usw. herangezogen.

Bei der Untersuchung von Injektionsflüssigkeiten oder sonstigen Arzneiformen kommt daher oft auch die Trennung oder genaue Bestimmung des Urethangehaltes in Frage. Es möge gleich erwähnt werden, daß das weiter unten angegebene Prinzip sich auch auf die Bestimmung anderer pharmakologisch wichtiger Urethane, wie des Hedonals (Urethans des tertiären Amylalkohols) usw., wenn auch in etwas abgeänderter Form, anwenden läßt.

Das Äthylurethan bildet farblose, säulenförmige, leicht sublimierende Krystalle oder Blättchen, welche bei 51–52° schmelzen; es siedet bei 180° ohne Zersetzung. Es löst sich in einem Teil Wasser und ist mit den Wasserdämpfen sehr flüchtig. Mit Säuren gekocht, zerfällt das Äthylurethan teilweise in Ammonsalz, Kohlensäure und Äthylalkohol. Zur quantitativen Bestimmung des Äthylurethans war in der Literatur nur ein Verfahren aufzufinden, welches von Sven Palitzsch²⁾ beschrieben wurde. Wegen der leichten Flüchtigkeit des Äthylurethans

¹⁾ A. Bresser, Pharm. Zentralhalle 71, 449 (1930). — ²⁾ Ztschrft. f. physikal. Chem. A 145, 97 (1929).

modifiziert er das Verfahren von Kjeldahl derart, daß er die zu untersuchende Substanz 1 Stunde mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure stehen läßt, dann nach Hinzufügen derselben Menge Schwefelsäure das Reaktionsgemisch 2—3 Stunden auf einem Sandbad gelinde erwärmt, dann wie gewöhnlich das Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt. Nach Palitzsch zersetzt sich das Äthylurethan, mit Säure oder Lauge gekocht, nur zu etwa 60%.

Für unsere Zwecke war das beschriebene Verfahren unbrauchbar, da wir die Bestimmung beinahe immer in Gegenwart anderer N-haltiger Substanzen, wie Chininsalze, Barbitursäurederivate, Carbamidderivate usw. durchzuführen hatten. Wir versuchten daher, die durch die Säure bewirkte Hydrolyse des Äthylurethans derart zu beeinflussen, daß nur das Äthylurethan, nicht aber die anderen N-haltigen Substanzen gespalten werden. Wie die Versuche zeigten, gelingt die hydrolytische Spaltung in etwa 40%iger Schwefelsäure in der Siedehitze, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Säurekonzentration konstant bleibt. Das entstandene Ammoniak wird dann aus der schwach alkalisch gemachten Lösung abdestilliert. Unter diesen Bedingungen ist die hydrolytische Spaltung der in Frage kommenden anderen N-haltigen Stoffen meistens so gering, daß das nicht in Betracht gezogen werden muß.

Wir bemerken gleich, daß die Methode nur im Mikroverfahren zuverlässige Resultate liefert, da die vollständige Spaltung größerer Mengen Carbaminsäureäthylesters auf Schwierigkeiten stößt. Das Erhitzen unter Druck kann deshalb nicht vorgenommen werden, weil sonst auch die Hydrolyse der sonstigen Begleitstoffe schon in störendem Maße zu befürchten wäre.

Wir lassen die zahlreichen Versuche zur Auffindung der geeigneten Säurekonzentration, bezw. Hydrolysendauer unerwähnt und geben unser Verfahren gleich in der Form an, in welcher es zur Anwendung gelangt.

Beschreibung des Verfahrens.

Die zur Bestimmung benutzte Apparatur ist dieselbe, welche schon von E. Schulek und G. Vastagh¹⁾, bezw. E. Schulek und B. Kerényi²⁾ eingehend beschrieben wurde. Sie ist ein Destillationsapparat mit austauschbar angeschliffenem Kjeldahlkolben, zu welchem noch ein ebenfalls angeschliffener Rückflußkühler gehört.

Die zur Untersuchung gelangenden Arzneimittel sind größtenteils Injektionsflüssigkeiten oder Mixturen mit hohem (oft bis 40%) Äthylurethangehalt. Aus diesen Lösungen bereitet man bekannte Verdünnungen, welche in 5 *ccm* etwa 0,01 g Äthylurethan enthalten. 5 *ccm* der so vorbereiteten Lösung versetzt man in dem angeschliffenen 100 *ccm*-

¹⁾ Diese Ztschrft. 84, 167 (1931). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 73, 692 (1932).

Kjeldahlkolben mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure und kocht lebhaft 1 Stunde. Der Schliff des aufgesetzten Rückflußkühlers wird mit konz. Schwefelsäure als Dichtungsmittel beschmiert. Zur Vermeidung des Siedeverzuges gibt man eine Glasperle in den Kolben. Nach 1 Stunde nimmt man den Kühler ab und gibt 2 Tropfen Methylrot, etwas derbes Bimssteinpulver und 30–40 *ccm* Wasser zu der Lösung. Mit dem Wasser werden gleichzeitig der Kühler und der Schliff des Kolbens abgespült; dann wird der Schliff getrocknet. Nun verbindet man den Kolben mit dem Destillationsaufsatz; als Dichtungsmittel der Schliffe gebraucht man 1 Tropfen reines Paraffinöl. Das Ablaßrohr des angeschmolzenen Hahntrichters wird mit Wasser gefüllt. Als Vorlage dient ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben, welcher mit 10 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure beschickt ist. Während der Destillation wird das Rohr des Kühlers gelinde zum Boden des Kolbens gedrückt. Nun beginnt man zu destillieren¹⁾. Nach dem Verdrängen der Luft aus dem Apparat steigt die 0,02 n-Schwefelsäure in dem Rohr des Kühlers. Während des Kochens läßt man durch den angeschmolzenen Tropftrichter so viel ausgekochte und wieder abgekühlte 10%ige Natronlauge zufließen, daß die rote Farbe der Flüssigkeit in Gelb umschlägt, und dann noch einen Überschuß von 2 bis 3 Tropfen. Man destilliert etwa 30–35 *ccm* aus dem Reaktionsgemisch. Nun wird die Destillation beendet, indem man die Vorlage während des Kochens senkt, das Kühlrohr mit wenig Wasser abspült und endlich die Lampe wegnimmt. Die Vorlage wird 2–3 Minuten lang ausgekocht (Bimssteinpulver!), um die störende Kohlensäure auszutreiben, dann wieder abgekühlt. Der Überschuß an Säure wird mit kohlensäurefreier 0,02 n-Natronlauge in Gegenwart von Methylrot als Indikator gemessen. 1 *ccm* der zur Bindung des überdestillierten Ammoniaks verbrauchten 0,02 n-Schwefelsäure = 1,782 *mg* Äthylurethan.

Mit dem soeben beschriebenen Verfahren haben wir zahlreiche Bestimmungen teils mit reinem Äthylurethan, teils in Gegenwart von Amidopyrin, Theobromin, Coffein, Chinin, Bromdiäthylacetylcarbamid, Bromisovalerylcarbamid, Phenyläthylbarbitursäure, Diallylbarbitursäure usw. angeführt. (Tab. I, S. 278). Die Versuche haben uns gelehrt, daß das Amidopyrin, die Phenyläthylbarbitursäure, das Theobromin, Chinin, Coffein auch in relativ großen Mengen nicht störend wirken. Die Diallylbarbitursäure, das Bromdiäthylacetylcarbamid, das Bromisovalerylcarbamid stören dagegen das Verfahren, wenn sie in großer, etwa in doppelter Menge des Äthylurethans vorhanden sind, was aber nie der Fall ist. In geringer Menge war die störende Wirkung dieser Stoffe, wie aus der Tab. I (S. 278) ersichtlich, kaum zu bemerken. In der Tab. II (S. 279) sind etliche Analysenresultate, welche wir bei Arzneispezialitäten erhielten, zusammengestellt.

¹⁾ E. Schulek und G. Vastagh, diese Ztschrft. 92, 352 (1933).

Die Genauigkeit der Methode ist etwa $\pm 1\%$.

Es möge noch erwähnt werden, daß das Carbamid und seine einfachere Homologen, wie das Äthylcarbamid, unter den gleichen Verhältnissen hydrolytisch auch gespalten werden, die Hydrolyse ist aber nicht quantitativ. Versuche über die hydrolytische Spaltung unter Druck sind im Gange.

Tabelle I.

Äthylurethan	Zugemischt wurde	0,02 n-Schwefel- säure	Äthylurethan gefunden	
mg	mg	mg	mg	%
9,035	—	5,05 5,06	8,995 9,013	99,56 99,76
9,035	Amidopyrin 10,0	5,05 5,06	8,995 9,013	99,56 99,76
9,035	Phenyläthyl- barbitursäure 20,0	5,05 5,06	8,995 9,013	99,56 99,76
9,035	Chininbase 30,0	5,11 5,12 5,13	9,102 9,120 9,138	100,74 100,94 101,09
9,070	—	5,10 5,10	9,084 9,084	100,15 100,15
9,070	Coffein 20,0	5,09 5,11	9,067 9,102	99,96 100,35
9,070	Theobromin 20,0	5,10 5,14 5,19	9,084 9,156 9,245	100,15 100,95 101,93
9,070	Bromdiäthyl- acetylcarbamid 1,0	5,08 5,11	9,049 9,102	99,77 100,35
9,070	Diäthylbarbitur- säure 1,0	5,10 5,11	9,084 9,102	100,15 100,35
9,070	Bromisovaleri- amylcarbamid 1,0	5,12 5,13	9,120 9,138	100,55 100,75

Tabelle II.

Bestandteile der untersuchten Spezialität	Äthylurethangehalt % (g in 100 ccm)		
	Einzel %	Mittelwert %	Angegeben %
Äthylurethan, Chinin, Novocain	16,48 16,84	16,66	16,0
Äthylurethan, Perparin, Novatropin	3,04 3,04	3,04	3,0
Äthylurethan, Perparin, Emetin	10,00 9,94	9,97	10,0
Äthylurethan, Diallylmalonyl- carbamid, Amidopyrin	29,89 30,19	30,04	30,0
Äthylurethan, Diallylmalonyl- carbamid, Phenyläthylbarbitursäure	38,44 39,44	38,94	40,0
Äthylurethan, Dial, Sevenal	40,97 41,10	41,03	40,0

Die Farbenreaktion des Ammoniaks mit Hypobromit und Thymol.

Von

P. Arne Hansen.

Biochemisches Laboratorium des Institutes für technische Chemie
Kopenhagen.

[Eingegangen am 29. Juni 1935.]

Kürzlich wurde von L. Lapin und W. Hein¹⁾ eine „neue“ Methode zum Nachweis von Ammoniak veröffentlicht. Daß die Kenntnis der Ammoniakprobe mittels Hypobromits und Thymols in weiteren Kreisen verbreitet wird, ist natürlich sehr wünschenswert, ich möchte aber gern hinzufügen, daß die Probe nicht neu ist, wie es Lapin und Hein zu glauben scheinen. Das Prinzip der Methode ist seit 1930²⁾ bekannt und ist sogar von dem Ausschuß für bakteriologische Technik der Gesellschaft Amerikanischer Bakteriologen³⁾ empfohlen worden.

¹⁾ Diese Ztschrft. 98, 236 (1934). — ²⁾ P. A. Hansen, Zentrbl. f. Bakter. I, Abt. 115, 388 (1930). Journ. Bact. 19, 223 (1930). — ³⁾ Committee on bacteriological technic of Soc. Americ. Bact. Manual of methods for pure culture study of bacteria, Leaflet VI, 14 (1932).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

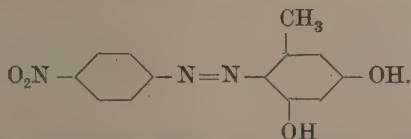
Mikrochemie. *Anorganische qualitative Analyse.* Zinn. Setzt man nach L. Rosenthaler¹⁾ zur Lösung von ein wenig Isopropylantipyrin in verdünnter Salzsäure 1 Tropfen SnCl_2 -Lösung und Jodkalium, so erhält man zuerst Tropfen, die bei Zusatz von viel KJ orangeviolett gefärbt sind, dann dunkelorange Drusen, die zu Rosetten aus kleinen Spießen auswachsen können. Grenzkonzentration für $\text{Sn} = 1:5000$ (für Isopropylantipyrin $1:2000$). Bi und Sb, die an sich nur amorphe Niederschläge geben, verhindern die Reaktion.

Kobalt gibt nach demselben Verfasser¹⁾ eine induzierte braune Krystallfällung mit K_2CrO_4 in Gegenwart von Al-, Mn- oder Sn-Salzen. Wenig empfindlich.

Der Zinknachweis durch induzierte Fällung von P. Krumholz und J. Vazquez Sanchez²⁾ ist eine Verfeinerung des Nachweises von I. M. Korenman³⁾ durch das Grenzflächen-Anreicherungsverfahren von F. Feigl⁴⁾. Ausführung: 1 *ccm* der neutralen oder schwach mineral-sauren Probelösung wird mit 1 *ccm* einer Lösung von 0,02% Kobalt in 0,5 n-Salzsäure und mit 1 *ccm* Reagenslösung⁵⁾ versetzt. Nach 3 Minuten schüttelt man mit 1–2 *ccm* Äther. An der Grenzschicht entsteht ein blauer Niederschlag, bei Abwesenheit von Zn erst nach 4–5 Minuten eine eben erkennbare Abscheidung. Neutral: Erfassungsgrenze 2 γ Zn, Grenzkonzentration $1:500000$; 0,5 n-salzsauer: Erfassungsgrenze 5 γ Zn, Grenzkonzentration $1:200000$. Positiv auch neben NH_4Cl , K_2SO_4 , AlCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, CdCl_2 und $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Störung durch die Rhodanidfärbung der Ferrisalze wird durch Zusatz 30%iger NH_4F -Lösung vor dem Ausäthern behoben. Will man dennoch kleine Zn-Mengen in Mangan- oder Ferrisalzen, die an sich obige Fällung hemmen, nachweisen, so wird 1 *ccm* der 5%igen FeIII-, bzw. 1%igen MnII-Lösung wie oben mit Reagenzien versetzt, aber erst nach 2 Stunden ausgeäthert: 5 γ Zn sind neben 1000facher FeIII-Menge, 10 γ Zn neben 1000facher MnII-Menge erkennbar. — Als Tüpfelreaktion: In einer Tüpfelplattengrube oder einem Mikrotiegel wird 1 Tropfen Probelösung mit je 1 Tropfen CoII-Lösung und $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ -Lösung versetzt. Die Gefäßwände werden 15 Sekunden mit einem Glasstab gerieben. Je nach der Zn-Menge entsteht sofort oder nach höchstens 2 Minuten ein blauer Niederschlag. Bei Abwesenheit von Zn beginnt die blaue Fällung nach 2–3 Minuten. Neutral: Erfassungsgrenze 0,2 γ Zn, Grenzkonzentration $1:250000$. 0,5 n-salzsauer: Erfassungsgrenze 0,5 γ Zn, Grenzkonzentration $1:100000$. Bei kleinen Zn-Mengen: Blindversuch. (Tabellen im Original.)

¹⁾ Mikrochemie 14, 363 (1934). — ²⁾ Mikrochemie 15, 114 (1934); siehe F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, S. 59 (1931). — ³⁾ Diese Ztschrft. 95, 44 (1933). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 74, 380, insbesondere 383 (1928). — ⁵⁾ Man löst 8 g HgCl_2 und 9 g NH_4CNS in 100 *ccm* Wasser und läßt 3–4 Tage stehen.

Die Tüpfelreaktion auf Beryllium von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff¹⁾ beruht auf Umfärbung eines Farbstoffes von der wahrscheinlichen Formel



Darstellung des Farbreagens: Zu einer auf 0° gekühlten salzsäuren Lösung von 1,38 g p-Nitranilin wird eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,85 g KNO₂, auch von 0°, zugesetzt. Die erhaltene Lösung von p-NO₂-Benzoldiazoniumchlorid wird unter kräftigem Rühren in eine eiskalte, sodaalkalische Lösung von 1,42 g Orcin gegossen. Man säuert an, saugt die Farbstoff-Fällung ab, wäscht zuerst mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser und trocknet: Dunkelrotes Pulver. — Ausführung: Auf Filtrierpapier wird 1 Tropfen einer 0,025%igen Lösung des Farbstoffs in n-Natronlauge getupft. Die Mitte des gelben Fleckes wird mit der Spitze einer mit Be-haltiger Lösung gefüllten Capillare berührt. Tüpfelt man neuerlich mit 1 Tropfen Reagens, so wird der ganze Fleck oder dessen Mitte orangerot. Erfassungsgrenze 0,2 γ Be (0,04 ccm Probelösung), Grenzkonzentration 1:200000. Mg liefert unter denselben Bedingungen einen braungelben Niederschlag, bei viel Mg hat also eine Be-Mg-Trennung voranzugehen. Ca, Sr, Ba, Al stören nicht. Das an sich störende Zink wird durch KCN maskiert. Differenzierung: Ist nur Zn vorhanden, so wird die Orangerotfärbung nach Betupfen mit 25%iger KCN-Lösung in Reingelb umgefärbt, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Be nicht. 0,6 γ Be (Grenzkonzentration 1:66000) sind neben 715facher Zn-Menge nachweisbar (Blindversuch!) — Metalle mit farbigen Hydroxyden stören; von diesen lassen sich aber Ni, Co, Cu, Cd, Ag durch Tüpfeln mit KCN ausschalten. La, Pr, Nd, Ce, Zr, Th reagieren nicht.

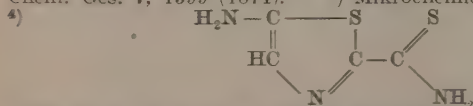
Nach L. Rosenthaler²⁾ gibt 1 ccm der Lösung eines Ca-, Sr- oder Ba-Salzes (1:10000), mit 1 ccm Tanninlösung (1:1000) und 2 Tropfen 0,1n-Natronlauge versetzt, grünliche Färbung. Gleichzeitig wird eine Blindprobe angestellt. In konzentrierteren Lösungen treten zuerst bläuliche oder blaugrüne Färbungen oder Fällungen auf. — Rosenthaler unterscheidet Barium von Strontium und Calcium wie folgt: Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Ba-Salzes mit einer 5%igen Lösung von 6-Cl-5-NO₂-toluolsulfosaurem Natrium (Schuchardt), so erhält man zuerst Körnchen³⁾, dann strauchartig verzweigte, zum Teil gebogene Nadeln⁴⁾. Ca- und Sr-Salze stören erst in stärkerer als 10%iger Lösung. In 1%iger Lösung der drei Salze gelingt die Reaktion noch. Grenzkonzentration für Ba⁺⁺ allein etwa 1:2000.

¹⁾ Mikrochemie 14, 315 (1934). — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ Vielleicht BaSO₄. — ⁴⁾ Mikrophot. im Orig.

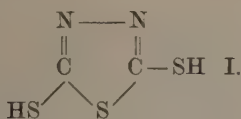
Die Tüpfelreaktion auf Kalium von N. S. Poluektoff¹⁾, die auf der Bildung des schwerlöslichen orangefarbenen Komplexsalzes von Hexanitrodiphenylamin [Dipikrylamin²⁾ ($C_6H_2[NO_2]_3NH$) beruht, ist für Kalium in Anwesenheit der Elemente der beiden letzten Gruppen spezifisch. Größere Mengen von NH_4 -Salzen sind vorher durch Erhitzen zu vertreiben. Rb und Cs müssen fehlen. Reagens: 0,2 g „Aurantia“ werden mit 2 *cm* n- Na_2CO_3 -Lösung und 20 *cm* Wasser bis zum Sieden erhitzt und nach Erkalten filtriert. Ausführung: Auf Filtrier- oder Tüfelpapier wird 1 Tropfen der neutralen Probelösung aufgetragen und, bevor er sich eingesaugt hat, mit 1 Tropfen der schwach alkalischen Reagenslösung versetzt: Orangefarbener Fleck. Nach Betupfen mit 1 bis 2 Tropfen 2n-Salzsäure schlägt seine Farbe in Abwesenheit von K in Schwefelgelb um, andernfalls hinterbleibt ein roter Fleck oder Ring. Erfassungsgrenze 3,0 γ K. Grenzkonzentration 1:10000. Grenzverhältnis K:Li = 1:130 (Erfassungsgrenze 3,0 γ K): K:Na = 1:180 (Erfassungsgrenze 3,3 γ K).

Den Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure führen J. V. Dubský, J. Trtílek und A. Okáč³⁾ vor allem mit Chrysean⁴⁾ aus. Dieses wurde ähnlich wie nach O. Wallach⁵⁾ bereitet, mit dem Unterschied, daß eine konzentrierte, heiß bereitete KCN-Lösung mit H_2S gesättigt wurde, anfangs unter schwachem Erwärmen, dann in der Kälte. Man krystallisiert aus heißem Wasser um. (F. P. 208–209°, über 200° Schwärzung). Reagenslösung: In Alkohol, kaltgesättigt. 1. Tüpfelreaktion: Zu 1 Tropfen Probelösung auf der Tüpfelplatte gibt man etwas kalte Reagenslösung und 1 Tropfen verdünnte Salzsäure: Zuerst Rotfärbung, dann rasch dunkelbrauner Niederschlag. Erfassungsgrenze 0,25 γ , Grenzkonzentration 1:200000. Kationen der H_2S - oder $(NH_4)_2S$ -Gruppe müssen fehlen. Größere NO_3' -Mengen bedingen wärmebeständige Gelbrot- bis Rotfärbung. Bei NO_3' -Konzentrationen unter 2n bleibt diese Reaktion aus. 2. HNO_2 wird durch überschüssiges Chrysean abgeschieden. So ist wohl eine quantitative Trennung von NO_2' und NO_3' , nicht aber eine NO_2' -Bestimmung möglich, da der Niederschlag nicht streng formelgerecht ist (siehe Original). Der Probelösung wird ein mäßiger Überschuß Reagenslösung zugesetzt. Man säuert mit verdünnter Salzsäure an, schüttelt, erwärmt nach Abscheidung des Niederschlags und filtriert. Im gelben Filtrat wird etwa vorhandenes Nitrat am besten durch Diphenylamin nachgewiesen⁶⁾. 3. Dimercaptiothiobiazol

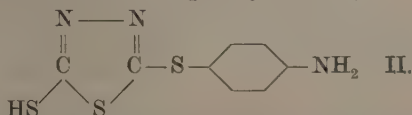
¹⁾ Mikrochemie 14, 265 (1934) und Kali (russ.) 2, Nr. 10, 44 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2949 (1934). — ²⁾ R. Gnehm, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7, 1399 (1874). — ³⁾ Mikrochemie 15, 99 (1934). —



— ⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 7, 902 (1874); siehe auch G. Hellsing, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36, 3546 (1903). — ⁶⁾ Siehe F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen S. 302 (1931).

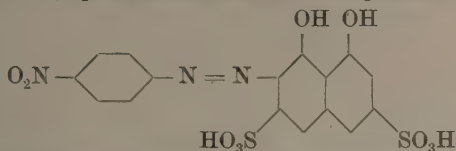


und Mercaptothiobiazolaminophenylsulfid¹⁾



eigenen sich nicht zur quantitativen NO_2' -Bestimmung (nach Kuppeln mit α -Naphthol, β -Naphthol, Anilin oder α -Naphthylamin). Die Reaktion von II mit α -Naphthol zeigt auf der Tüpfelplatte eine ebenso große Empfindlichkeit wie die Grieß-Ilosvaysche²⁾. Letztere ist aber nach längerem Stehen empfindlicher. 4. Führt man Azofarbstoffreaktionen auf NO_2' statt im Probierglas auf der Tüpfelplatte aus, so bleibt die Erfassungsgrenze ungefähr konstant, während die Grenzkonzentration um so tiefer liegt, je greller der Farbumschlag ist. Primulin, Echtgelb S, Chrysanilin und Viktoriaviolett werden mit ammoniakalischer α -Naphthollösung gekuppelt, Safranin wird direkt mit HNO_2 behandelt (Tabelle im Original). Die Verfasser schlagen vor, zur Feststellung der Grenzkonzentration von Farbreaktionen immer das ungefähre Volumen der Probelösung anzugeben. Wichtig z. B. für Wasseranalyse.

Eine empfindliche Reaktion auf Borsäure von A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff³⁾ beruht auf der Umfärbung einer Lösung von „Chromotrop 2 B“⁴⁾ (p-Nitrobenzolzochromotropsäure):



Herstellung des Reagenses: Man diazotiert die auf 0° gekühlte salzsaure p-Nitranilinlösung mit einer eiskalten Lösung der berechneten Menge KNO_2 . Das Reaktionsprodukt wird allmählich zu einer gekühlten sodaalkalischen Lösung von Chromotropsäure gegossen. Man salzt mit NaCl aus, saugt ab und trocknet auf dem Tonteller. Der Farbstoff wird entweder in Wasser gelöst und wieder ausgesalzen oder in Eisessig gelöst und mit Äther abgeschieden. Vom Reagens wird eine 0,005%ige Lösung in konz. Schwefelsäure bereitet. Aus-

¹⁾ E. Ziegele, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 60, 49 (1899). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 33, 222 (1894). — ³⁾ Siehe Farbwerke Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 69095 (1890); durch Chem. Zentrbl. 64, II, 780 (1893), und Farbwerke Meister, Lucius und Brüning, D.R.P. 67563 (1890); durch Chem. Zentrbl. 64, II, 405 (1893); siehe auch K. Heumann, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, IV, S. 978 (1903). — ⁴⁾ Mikrochemie 14, 317 (1934).

führung: In einem Porzellanschälchen wird 1 Tropfen der schwach alkalischen Probelösung trockengedampft. Den Rückstand verrührt man in dem noch warmen Schälchen mit 2–3 Tropfen Reagens und läßt erkalten. Borsäure erzeugt eine Umfärbung von Bläulichviolett nach Grünlichblau. (Blindversuch nur bei sehr kleinen Borsäuremengen.) Erfassungsgrenze 0,08 γ B (0,04 *ccm*), Grenzkonzentration 1:500 000. Fluoride verhindern die Reaktion. Nitrate, Chlorate und andere oxydierende Stoffe werden, wie folgt, entfernt: 1 Tropfen der Probelösung wird in einem Schälchen mit wenig Hydrazinsulfat versetzt, eingedampft und bis zum Auftreten von SO_3 -Dämpfen erhitzt. Zum noch warmen Rückstand fügt man 2–3 Tropfen Reagens. 0,25 γ B sind neben 13000facher KNO_3 - oder 11600facher KClO_3 -Menge nachweisbar. Nachweis neben Fluoriden: In einem Porzellanschälchen werden 1–2 Tropfen Probelösung mit einer Messerspitze Kieselsäurepulver und 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure gemischt und vorsichtig erwärmt, bis SO_3 -Dämpfe aufsteigen. Zur noch warmen Mischung fügt man 3–4 Tropfen Reagens und vergleicht nach völliger Abkühlung die Färbung mit der des Reagenses. Borsäure: Grünlichblau. Erfassungsgrenze 0,5 γ B neben 2300facher NaF-Menge. Bornachweis in Mineralien, Gesteinen, Emaillen usw.: In einem Silberschälchen wird ein wenig feingepulverte Probe mit KOH geschmolzen. Die kalte Schmelze wird mit 5–6 Tropfen Wasser ausgelaut, die Lösung in ein Porzellanschälchen gegossen. 1–2 Tropfen werden nach H. Hemmes¹⁾ abfiltriert und eingedampft; der Rückstand wird wie oben behandelt. Etwa vorhandene oxydierende Stoffe werden wie oben reduziert.

Olga S. Fedorova²⁾ fand, daß der Perchloratnachweis von Deodata Krüger und E. Tschirch³⁾ bessere Grenzverhältnisse gibt, wenn man die Probe vorher nicht eintrocknet. Die 6fache Erhöhung der Erfassungsgrenze neben gesättigter Acetatlösung konnte nicht bestätigt werden. Bei einer Konzentration von 0,0015% ist die Erfassungsgrenze (unsicher) 0,6 γ . Fedorova weist ClO_4' folgendermaßen nach: Versetzt man 1 Tropfen wäßriger Probelösung mit 1 Tropfen 0,2%iger Methylenblaulösung und läßt eintrocknen, so erscheinen bei einem Perchloratgehalt von über 0,015–0,017 γ [T-Probe], (Grenzkonzentration 1:3000 000) an den Tropfenrändern abwechselnd breite Streifen von graulicher und violetter Farbe, oft zu Garben angeordnet⁴⁾ (Farbstoff) und charakteristische, lange, dünne Stäbchen der Doppelverbindung⁴⁾. Dampft man das Gemisch von Probe und Methylenblau sofort ein, so wird das Bild minder kennzeichnend. Schätzung des Perchloratgehaltes einer wäßrigen Lösung: Setzt man einem Tropfen NaClO_4 -Lösung verschiedener Konzentration je 1 Tropfen 0,2%iger Methylenblaulösung⁵⁾ zu und beobachtet sofort unter dem Mikroskop, so erhält man z. B. bei 20 γ NaClO_4 , entsprechend 0,05%, sofort viele dünne,

¹⁾ Siehe F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 24 (1931). — ²⁾ Chem. Journ. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **3** (65), 377 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2317 (1934). — ³⁾ Diese Ztschrift. **85**, 171 (1931). — ⁴⁾ Mikrophot. im Orig. — ⁵⁾ Merck, chemisch rein, chlorzinkfrei.

schwarze Stäbchen, wachsend und sich zu Garben und Sonnen gruppierend; bei der Erfassungsgrenze = $0,6 \gamma$ (Grenzkonzentration 1:68000) nach 8–10 Minuten einzelne, ziemlich dicke Nadeln, deren Menge auch nach 15–20 Minuten nicht zunimmt¹). Die Krystallisationsgeschwindigkeit wird auch durch die Oberfläche des Objektträgers beeinflusst. Reihenfolge der Empfindlichkeit in reiner Lösung: a) Mikroskopische Methode (Fedorova), b) Krüger-Tschirch-Methode, c) colorimetrische Methode (Monnier-Hahn-Fedorova²), d) Rubidiummethode³). (Tabellen im Original.) Siehe ferner diesen Bericht weiter unten unter „Technische Anwendungen“.

Für den Nachweis von Silicofluoriden ist nach L. Rosenthaler⁴) Pantocain am geeignetsten (siehe diesen Bericht unter „Heilmittelchemische Nachweise usw.“). Er gelingt mit festem Pantocain noch in einer Verdünnung von 1:1000.

Quantitative Analyse. Maßanalyse. In Anlehnung an die Methode von R. Berg⁵) bestimmt Georges Glomaud⁶) das Magnesium mikrotitrimetrisch nach Fällung mit o-Oxychinolin, wie folgt: 10 ccm der Probelösung werden in einem 60 ccm-Erlenmeyerkolben mit geringem Überschuß 2%iger Oxinlösung und 1 ccm Ammoniak versetzt, 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Der Niederschlag wird auf Jenaer Mikrofiltertiegel 12 G 4 abgesaugt. Man wäscht 3mal mit 5 ccm 10%igem Ammoniak, löst in 10–15 ccm 10%iger Salzsäure, versetzt die Lösung mit 5–10 ccm 40%iger KBr-Lösung und einem Überschuß von KBr-KBrO₃-Lösung, schüttelt kurz und titriert nach Zusatz von KJ das freigemachte Jod mit 0,1 n-Na₂S₂O₃-Lösung zurück. 0,1–0,2 mg Mg in 10 ccm Lösung sind exakt bestimmbar. Mitfällung von NH₄MgPO₄ kann durch Oxinzusatz vor dem Ammoniak verhindert werden. Ca ist vorher als Oxalat zu entfernen⁷).

J. V. Dubský und J. Trtílek⁸) bestimmen Jod mercurimetrisch mit Diphenylcarbazon als Indikator. Zur Titerstellung der Mercurinitratlösung werden rund 1,67 g KJ (genau gewogen) in 100 ccm Wasser gelöst (etwa 0,1 n). Zu je 10 ccm dieser Lösung in einem 50 ccm-Meß-

¹) Merck, chemisch rein, chlorzinkfrei. — ²) Friedrich L. Hahn, Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 451 (1926); vergl. diese Ztschrft. **69**, 307 (1926); A. Monnier, Ann. Chim. anal. appl. **22**, 1 (1917); Arch. Se. phys. et nat. Genève [4] **42**, 210 (1916); vergl. diese Ztschrft. **57**, 57 (1918); Olga S. Fedorova, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **59**, 265, 509 (1927); diese Ztschrft. **78**, 249 (1929); Bull. Inst. polytechn. Ivanovo-Voznesensk (russ.) **15**, 157 (1930). — ³) A. Pamfilow und W. S. Jofinow, Bull. Inst. polytechn. Ivanovo-Voznesensk (russ.) **8**, 157 (1924); Chem. Ztg. **48**, 541 (1924); vergl. diese Ztschrft. **66**, 472 (1925). — ⁴) Mikrochemie **14**, 363 (1933/34). — ⁵) Diese Ztschrft. **70**, 341 (1927); **71**, 23 (1927); siehe auch R. Strebing und W. Reif, Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 319 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 352 (1930). — ⁶) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, (126) **14** (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1844 (1934). — ⁷) Fr. L. Hahn und Erich Hartleb, diese Ztschrft. **71**, 225 (1927). — ⁸) Mikrochemie **15**, 95 (1934); siehe J. V. Dubský und J. Trtílek, Mikrochemie **12**, 315 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 358 (1934); Vl. Staněk und T. Nemes, Chem. Obzor **8**, 21, 41 (1933).

kolben gibt man 3–5 Tropfen 2%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung und 2–3 Tropfen n-Salpetersäure und titriert mit etwa 0,1 n- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung¹⁾. Nach einem grünlichgelben Niederschlag tritt dauernde Trübung, schließlich roter HgJ_2 -Niederschlag auf. Besonders scharf wird der Umschlag, wie folgt: Nahe dem Endpunkt füllt man auf, filtriert vom HgJ_2 ab und beendet die Titration in 40 ccm des Filtrats. Endpunkt: Rosaviolette Verfärbung und Auftreten weißer Trübung. Der Probelösung wird zuerst Indikator und dann so lange 0,2 n-Salpetersäure zugesetzt, bis die rötliche Färbung der Lösung verschwindet. Makro- und mikroanalytisch anwendbar.

Colorimetrie. I. M. Kolthoff²⁾ hat gezeigt, daß Titangelb A mit einer magnesiumhaltigen Lösung eine durch gleichzeitig vorhandenes Calcium verstärkte colorimetrierbare Ziegelrotfärbung gibt. Carl Urbach und R. Baril³⁾ bildeten diese Methode in der Modifikation von J. Bečka⁴⁾ zur Stufenphotometrie um. Reagenzien: 1. Titangelblösung, von der 4 ccm, mit 0,06 mg Mg versetzt, nach vorschriftsmäßiger Behandlung die Extinktion 0,415 ergeben. Hierzu nötig: a) 10,14 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, zum Liter gelöst (1 ccm = 1 mg Mg). Davon Verdünnung 1:100. b) 0,5 g Agar werden in 200 ccm Wasser etwa 2 Stunden im Wasserbad erhitzt, durch ein Leinentuch filtriert und 2 Tage bei 40–50° in Hülsen Nr. 579 (Schleicher & Schüll) gegen 0,1%ige Schwefelsäure dialysiert. Das Bad wird nach 24 Stunden gewechselt. Durch Filtrieren wird die Lösung haltbar. c) 2 n-Natronlauge. Stellung der Titangelblösung: Etwas mehr als 1 g Titangelb A nach Kolthoff (Grübler & Co., Leipzig) werden in 200 ccm kaltem Wasser gelöst und zum Liter aufgefüllt. 20 ccm davon werden auf 100 ccm zu rund 0,02iger Lösung verdünnt. 6 ccm (0,06 mg Mg) der Lösung a werden in einem Kolben mit so viel Wasser versetzt, daß nach späterer Zugabe von 2 ccm der auf 40° erwärmten Lösung b, 3–4 ccm der Titangelblösung und 10 ccm der Lösung c das Gesamtvolumen 30 ccm beträgt. Man photometriert bei Schichtdicke 20 mm mit Filter S 50 gegen Wasser. Dem Ablesewert entspricht eine bestimmte Anzahl ccm der herzustellenden Titangelblösung. Wenn die zuerst bereitete Titangelblösung (20 ccm, auf 100 ccm verdünnt) eine Extinktion nahe der erforderlichen zeigt⁵⁾, ist es einfacher, den zuerst gefundenen Punkt in ein Koordinatensystem einzutragen, das die vorgeschriebene Eichkurve für Mg-Bestimmungen schon enthält und durch ihn eine der Kurve parallele Gerade zu ziehen. Die Probelösung wird dann mit der vorhandenen Farblösung gemessen und das Resultat um die Differenz zwischen gefundener und erforderter Extinktion korrigiert. Günstigster Bereich zwischen 4 und 13 ccm MgSO_4 -Lösung. Wegen Veränderlichkeit der Titangelblösung ist deren Extinktion vor der Messung zu prüfen.

¹⁾ 16,23 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ und 2–3 ccm konz. HNO_3 zum Liter Wasser. —

²⁾ Biochem. Ztschrft. 185, 344 (1927); vergl. diese Ztschrft. 74, 254 (1928).

— ³⁾ Mikrochemie 14, 343 (1934). — ⁴⁾ Biochem. Ztschrft. 233, 119, 120 (1931); vergl. diese Ztschrft. 98, 361 (1934). — ⁵⁾ Höchstens 3 Einheiten der zweiten Dezimalstelle des negativen Logarithmus der Durchlässigkeit höher oder tiefer.

2. CaCl_2 -Lösung: Man löst rund 5 g CaCO_3 in möglichst wenig Salzsäure, neutralisiert und füllt zum Liter auf. Bestimmung: In einer Vorprobe wird der ungefähre Mg-Gehalt dadurch ermittelt, daß man verschiedene Probemengen wie unten behandelt, färbt und rasch mißt: Ist man rechts vom Kurvenknickpunkt¹⁾, so muß man entweder verdünnen oder die Probemenge verkleinern. Die so gefundene nötige Probemenge wird in einem Meßkolben mit destilliertem Wasser auf 14 ccm ergänzt. Nach Zusatz von 4 ccm gestellter Titangelblösung, 2 ccm der Lösung b (40%) und 10 ccm der Lösung c wird gemischt und bei 20 mm mit Filter S 50 gegen optisch reines Wasser gemessen. Bei Gegenwart von Ca in der Probelösung wird mit destilliertem Wasser auf 13 ccm ergänzt und mit 1 ccm der Lösung 2 versetzt. Weiter wie oben. (Eichkurven und Tabellen im Original.)

Technische Anwendungen. Die stufenphotometrische Bestimmung der Sulfate im Trink- und Nutzwasser von Carl Urbach²⁾ beruht auf der Farbreaktion der Chromsäure mit Diphenylcarbazid. Reagenzien: 1. Natronlauge, 10%ig. 2. Konz. Salzsäure. 3. BaCrO_4 -Lösung: 25,5 g $\text{Ba}(\text{OOCCH}_3)_2$ werden in etwa 300 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure versetzt, zum Sieden erhitzt und mit heißer $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung (etwa 16,0 g in 300 ccm) gefällt. Man läßt erkalten, filtriert, wäscht mit Wasser aus, bis 2–3 ccm des Filtrats mit neutraler AgNO_3 -Lösung kaum noch eine Fällung geben, und trocknet das Bariumchromat bei 120°. 1,2670 g davon werden in 100 ccm n-Salzsäure gelöst und mit Wasser zum Liter aufgefüllt (= 0,005 m). 4. 1 Teil Ammoniak (D 0,903), 3 Teile Wasser. Je 100 ccm dieser Lösung werden mit rund 0,25 g CaO p. a. versetzt. Lösung + CaO gut verschlossen aufbewahren. 5. Farbreagens: 0,5 g Diphenylcarbazid Merck werden in der Wärme in etwa 30 ccm 96%igem Alkohol gelöst und nach Erkalten mit 96%igem Alkohol auf 50 ccm aufgefüllt. 6. Etwa 0,1 n-Schwefelsäure. Ausführung: 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden zur Fällung des Eisens und der Härtebildner mit 1 ccm (1) versetzt. Man erhitzt zum Sieden, filtriert und versetzt Filtrat + Waschwässer mit etwa 0,3 ccm konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion. Je nach der qualitativen Untersuchung dampft man soweit ein, daß die Lösung wieder auf 100, bzw. 50 ccm aufgefüllt werden kann³⁾. Genau 1 oder 2 ccm der aufgefüllten Lösung werden in einem 15 ccm-Zentrifugenglas mit 5 ccm (3) versetzt und etwa 15–20 Minuten stehen gelassen. In ein anderes Zentrifugenglas gibt man nur 5 ccm (3). Beide Gläser werden mit je 1 ccm (4) versetzt; der Inhalt wird mit destilliertem Wasser auf 10 ccm gebracht. Nach Umrühren wird 2–3 Minuten zentrifugiert. Je

¹⁾ Oberhalb einer kritischen Mg-Konzentration ändert sich die Durchlässigkeit nicht mehr. — ²⁾ X. Mitteilung, Mikrochemie **14**, 321 (1934); siehe auch K. Lang, Biochem. Ztschrift. **213**, 469 (1929); vergl. diese Ztschrift. **81**, 148 (1930). P. Cazeneuve, Compt. rend. **131**, 346 (1900); vergl. diese Ztschrift. **41**, 569 (1902); siehe dagegen Ph. Photiadis, diese Ztschrift. **91**, 173 (1932). — ³⁾ Enthält ein Wasser mehr als 500 mg Schwefelsäure, so füllt man, ohne einzudampfen, auf 200 ccm auf.

2 ccm des Überstehenden werden in je einem 25 ccm-Kolben mit 2 ccm (5) versetzt, mit (6) zur Marke aufgefüllt, gemischt und nach 10 Minuten bei 5 mm Schichtdicke (Filter S53) gemessen (Probe gegen Kompensationslösung). Bei einem Ablesewert über 70 verwendet man 3–4 ccm Wasser (Eichkurven und Tabellen im Original.)

Carl Urbach¹⁾ bestimmt Blei in Trink- und Nutzwasser durch Stufenphotometrie des kolloiden Bleisulfids mit Gummi arabicum als Schutzkolloid. Reagenzien: 1. Salzsäure p. a. 2. Natronlauge, 20%ig. 3. 1%ige Lösung von Gummi arabicum, falls trüb, filtriert. 4. Rund 15%ige $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung. (Etwas mehr als 15 g einwiegen.) Durch Stehenlassen über Nacht wird eine Gelbfärbung der Lösung beseitigt.

Ausführung: 1–2 l Wasser werden unter Ansäuern mit Salzsäure (Methylorange) auf etwa 30 ccm eingedampft. Rund 5 ccm 20%iger heißer Natronlauge werden zur noch warmen, mit derselben Lauge neutralisierten Probe zugegeben. Man schüttelt, läßt 1–2 Stunden stehen, filtriert in einen 100 ccm-Meßkolben, wäscht gründlich mit heißem NaOH-haltigem Wasser und füllt mit dest. Wasser auf. 15 ccm der Lösung werden in einem 25 ccm-Meßkolben mit 1 ccm (3) und in einem Guß mit 6 ccm (4) versetzt. Nach Auffüllen zur Marke wird die Flüssigkeit mit Filter S 43 bei 30 mm Schichtdicke gegen Wasser gemessen; falls das Filtrat gelb war, gegen 15 ccm Filtrat, die auf 25 ccm aufgefüllt sind. Bei weichem Wasser oder bei geringem Bleigehalt wird mit weniger Wasser gewaschen und das Filtrat in einem 50 ccm-Meßkolben aufgefangen. Die gefärbten Lösungen sind stundenlang haltbar, aber bei hohen Pb-Konzentrationen (z. B. 10 mg Pb/25 ccm)-ist möglichst sofort nach der Färbung zu messen und die Pb-Konzentration der gefärbten Lösung so zu wählen, daß der Trommelwert nicht unter 15 sinkt. Fe- und Cu-Salze stören nicht. (Tabellen und Eichkurve im Original.)

Olga S. Fedorova²⁾ weist Perchlorat im Salpeter durch Zusatz von 1 Tropfen Methylenblaulösung zu 1 Tropfen der verdünnten Probelösung nach: Im Gesichtsfeld erscheinen schnell ziemlich lange Stäbchen und Garben von Perchlorat-Methylenblau, der Salpeter krystallisiert später an den Rändern aus. Grenzverhältnis Salpeter:Perchlorat etwa 1000:3. Das Krüger-Tschirchsche Verfahren³⁾ ist nur dann verläßlich, wenn im Gesichtsfeld sofort Strichelchen auf blauem Grund unabhängig von der Krystallisation an den Rändern auftreten. Die Erfassungsgrenze der colorimetrischen Methode ist 20 γ NaClO_4 , die des mikroskopischen Nachweises 1,5 γ , bei doppelt so niedriger Grenzkonzentration. Colorimetrisch läßt sich das Perchlorat im Salpeter vollkommen zuverlässig bei einem Konzentrationsverhältnis von 1:1000 bestimmen, mikroskopisch ist selbst bei 6fachem Verhältnis nur ein Nachweis möglich. 1 Tropfen 5%ige Natriumchloratlösung gibt mit 1 Tropfen 0,2%iger Methylenblaulösung ebenso wie 1 Tropfen 0,025%ige

¹⁾ XI. Mitteilung, Mikrochemie 14, 331 (1934); siehe auch J. H. Yoe, Photometrical Chemical Analysis I, 253 (1928). — ²⁾ a. a. O. — ³⁾ a. a. O.

Perchloratlösung nach 2–3 Minuten im Gesichtsfeld ziemlich viele dunkle Nadeln, aber während die Perchloratkrystalle nachher wenig wachsen und sich nicht entfärben, wachsen die Chloratkrystalle rasch, werden blaßgrau und entfärben ringsum die Lösung. (Charakteristisch.) Nach Eintrocknen ist der Hintergrund beider Objekte farblos; die Ränder in der Perchloratprobe sind fast schwarz von verflochtenen Nadeln, in der andern sind sie mit blaßgrauen Nadeln verflochten, denen stellenweise reine Chloratkrystalle anliegen. Der Versuch, Perchlorat mikroskopisch neben viel Chlorat nachzuweisen, bezw. zu schätzen, z. B. in Chloratbädern, war zum Unterschied vom weit empfindlicheren colorimetrischen Verfahren der Verfasserin¹⁾ schon bei einem Perchloratgehalt des Chlorats von weniger als 1% praktisch erfolglos.

P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Über die Verwendung der mikroanalytischen Methode von Fritz Pregl zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bei explosiven Flüssigkeiten berichtet M. Freri²⁾. Die neue Methode besteht in einer Abänderung der Füllung des Verbrennungsrohres. Die mit Sauerstoff vermischten Dämpfe der zu verbrennenden Substanz treffen auf verlängerte Kupferoxydschichten, die allmählich auf Rotglut erhitzt werden. Die Substanz selbst wird mittels eines mit Thermometer versehenen Kupferringes erhitzt.

O. Frhr. von Lupin.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Über eine experimentelle Untersuchung der Hofmannschen Isonitrilreaktion berichten P. Dumont und A. Declercq³⁾. Es wurde festgestellt, daß die Isonitrilreaktion auch ohne Chloroform und ohne Anilin eintritt. So ergaben einige Ureide in alkalischem Medium in Gegenwart von konz. Hypochloritlösung die Isonitrilreaktion, insbesondere Demalgon, Jodival, Bromural, Abasin, Adalin, Sedormid. Einige $\frac{1}{100}g$ Substanz werden mit 2 ccm Natronlauge und einigen Tropfen Natriumhypochloritlösung (35° Bé) bis zum Siedepunkt erwärmt. Anilin konnte ohne Chloroform nachgewiesen werden. Die Isonitrilreaktion ist ferner positiv bei Einwirkung von Dichloräthylen und Alkali auf Anilin. Das Chloroform reagiert demnach bei der Hofmannschen Reaktion lediglich durch das freigewordene Chlor.

O. Frhr. von Lupin.

¹⁾ Siehe auch A. Pamfilov und Olga S. Fedorova, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **60**, 765 (1928); **61**, 363 (1929); vergl. diese Ztschrft. **78**, 250, 261 (1929). — ²⁾ Gazz. chim. ital. **62**, 606 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3751 (1932). — ³⁾ Journ. Pharm. Belge **13**, 925 (1932); **14**, 157 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3741, 3751 (1932).

Zum Nachweis primärer und sekundärer Amine verwendet Edward Lyons¹⁾ p-Nitrobenzylhalogenide als Reagenzien. Es entstehen gefärbte, krystalline Derivate in sodaalkalischer Lösung. Zu verwenden sind 0,5 g primäres Amin, 1,5 g Reagens und 0,4 g Soda (sicc.); 0,8 g sekundäres Amin, 0,75 g Reagens und 0,2 g Soda; 0,5 g Diamin, 2,5 g Reagens und 0,8 g Soda. Amin und Reagens werden in 10–20 ccm Alkohol gelöst und mit Soda in 5–10 ccm Wasser 1 Stunde gekocht. Ist das Reaktionsprodukt löslich, so wird es durch Zusatz von Wasser gefällt und umkrystallisiert. Es wird eine Reihe derartiger Kondensationsprodukte angegeben. p-Nitrobenzylderivate von: CH_3NH_2 hellgelb, F. 102°; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ hellgelb, F. 67°; Aminoessigsäureäthylester F. 108°, hellgelb; Benzylamin F. 144°, hellgelb; p-Aminobenzoessäureäthylester F. 117°, kanariengelb; p-Aminobenzoessäurepropylester F. 114°, kanariengelb; Sulfanilsäure kanariengelb (zersetzt sich beim Erhitzen); Anilin F. 168°, tiefer gelb; Äthylanilin F. 67°, tiefer gelb; Diphenylamin, F. 96°, tiefer gelb; p-Aminodimethylanilin F. 210°, ziegelrot; o-Phenylendiamin F. 198°, ziegelrot; p-Phenylendiamin F. 225°, ziegelrot; Benzidin F. 228°, ziegelrot.

O. Frhr. von Lupin.

Beiträge zum Nachweis organischer Verbindungen liefert L. Rosenthaler²⁾ in zwei Mitteilungen. Reaktionen des Pantocains: Mehrere Phenole geben nach Zusatz eines Körnchens Chlorkalk und konz. Salzsäure krystalline Fällungen, insbesondere Phenol, Brenzcatechin, Resorcin usw. Als ein weiteres Reagens für Fällungen wird eine Lösung von Brom (2,5 g) in Bromwasserstoffsäure (7,5 g, 48%ig) genannt, das sich anders verhält als eine Lösung von Brom in Kaliumbromid. Ferner werden Reaktionen angeführt zum Nachweis von Atebrin (2-Methoxy-6-chlor-9- α -diäthylamino- δ -pentylamino-acridin), Plasmochin, Amatin (Acetyl-m-kresotinsäure), Butolan (p-Oxydiphenylmethan-carbaminsäureester) und Perabrodil (3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäures Diäthanolamin).

O. Frhr. von Lupin.

Über die Empfindlichkeit der Persalpetersäurereaktion zum Nachweis von Benzol haben J. B. Ficklen und W. A. Cook³⁾ Studien gemacht. Schon I. Trifonow⁴⁾ schlug die Verwendung dieser Methode zum Nachweis des Benzols vor. Die Methode wird wie folgt ausgeführt: 2 ccm der Probe werden mit 4 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile von 4%iger Natriumnitritlösung und 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt und stark geschüttelt; dann werden 2 ccm 2 n-Schwefelsäure zugesetzt; hierauf wird wieder geschüttelt. Das Gemisch bleibt 1 Min. stehen. Man entfernt jetzt 3 ccm der unteren wäßrigen Schicht mit der Pipette. Zu diesen 3 ccm fügt man ein erbsengroßes Stück Natriumhydroxyd. Die Bildung eines deutlichen ziegelroten Ringes auf dem Boden des Reagensglases zeigt die Gegenwart von Benzol an.

¹⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 224 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3751 (1932). — ²⁾ Pharm. Ztg. **78**, 543, 699 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1902, 2866 (1933). — ³⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **211**, 141 (1933). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **124**, 136 (1922); vergl. diese Ztschrft. **95**, 295 (1933).

Die Verfasser benutzten aber eine kleinere Probe, setzten Natriumnitrit und Wasserstoffsuperoxyd getrennt zu und gaben das feste Natriumhydroxyd in das Reaktionsgemisch. Bei reinem Benzol ist die untere Grenze 0,005 *ccm* (kaum erkennbare orangerote Färbung). 0,050 *ccm* Benzol ergaben eine tiefrote Färbung.

1 *ccm* Toluol ergab eine orangerote Färbung, entsprechend 0,01 *ccm* Benzol. 0,5 *ccm* Toluol erteilte der alkalischen Schicht keine Färbung. 1 *ccm* Äthylalkohol lieferte eine kaum erkennbare Färbung. Xylol, Methanol und Heptan gaben keine Färbung.

Bei Gemischen von Benzol mit diesen drei Lösungsmitteln wurde gefunden, daß die Reaktion unterdrückt wird und daß Färbungen entstehen, die einer geringeren Benzolmenge entsprechen. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, zwei Proben gleichzeitig auszuführen: die eine besteht aus Benzol und dem Lösungsmittel, die andere aus dem gleichen Volumen Lösungsmittel.

Das Verfahren ist brauchbar bei einer 10%igen Lösung von Benzol in Toluol bei einer Gesamtmenge von 0,5 *ccm*. Ähnliche positive Ergebnisse wurden erhalten bei 10%igen Lösungen von Benzol in Xylol, Methanol, Äthylalkohol und Heptan bei einer Gesamtmenge von nur 0,2 *ccm*.

Da Toluol (außer Benzol) die stärkste Färbung liefert, wird das folgende Verfahren zum Nachweis von Benzol in einer unbekannten Probe vorgeschlagen: Man bringt 0,5 *ccm* der Probe in ein Reagensglas und 0,5 *ccm* Toluol in ein zweites Glas. Die Reaktion wird gleichzeitig ausgeführt. Bildung einer roten oder orangeroten Farbe in der alkalischen Schicht und Ausbleiben der Färbung im Kontrollglas betrachtet man als positiven Nachweis für Benzol.

Leider läßt sich die Reaktion nicht zu einem quantitativen und spezifischen Bestimmungsverfahren ausbauen. Die Gründe hierfür sind folgende:

1. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Zusätzliche Benzolmengen über 0,05 *ccm* hinaus reagieren nicht.
2. Andere Lösungsmittel neigen zur Schwächung der Färbung. Je größer ihre Menge, desto stärker ihr Einfluß.
3. Die ziemlich gleichförmige Farbänderung beim Benzol wird durch andere Lösungsmittel je nach deren Menge und Art in verschiedenem Maße gestört.
4. Die Reaktion kann nicht als spezifisch für Benzol angesehen werden.

O. Frhr. von Lupin.

Über die Farbreaktionen von m-Dinitrobenzol im alkalischen Medium berichten M. Péronnet und R. Truhaut¹⁾. Folgende nach B. v. Bitto²⁾ kalt mit m-Dinitrobenzol nicht reagierenden Aldehyde und Ketone geben warm eine Reaktion mit einer Mischung von 5 *ccm* m-Dinitrobenzol [0,1% in Alkohol (95%ig)] und 1 *ccm* 10%iger Natronlauge:

¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 18, (125) 339 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2167 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 32, 347 (1893).

Formaldehyd, Chloral und Benzaldehyd violett, Vanillin rotbraun. Mit je 1 *ccm* m-Dinitrobenzollösung und 10%iger Natronlauge reagieren schon je 1 Tropfen: Isobutylaldehyd kirschrot, Heptyl-, bezw. Önanthylaldehyd lila, Phenylacetaldehyd tiefrot, Phenylpropylaldehyd kirschrot, Methyläthylketon rotviolett; Furfurol reagiert kalt nicht, warm violett. Allantoin warm vorübergehend violett, ebenso Hexamethylentetramin. Die mit Aceton auftretende rosa bis braune Farbreaktion kann zum Nachweis von vergälltem Alkohol in Tinkturen dienen. Die untersuchten =CO-Verbindungen Harnstoff, Veronal, Antipyrin und Pyramidon geben keine Reaktion, von den Purinderivaten nur Harnsäure eine brauchbare, sehr stabil violette. Von den Aminosäuren geben mit m-Dinitrobenzol Glykokoll, Lysin und β -Alanin violette Ringe, Tryptophan eine gelbe, Cystein und Glutathion eine grüngelbe $\rightarrow$ schwarzbraune und β -Phenylalanin eine braune $\rightarrow$ intensiv violette Farbreaktion.

O. Frhr. von Lupin.

Eine Anwendung des Ferrosulfats und Bromwassers zum Nachweis einiger substituierter Phenole beschreiben R. Folch und O. Fernández¹⁾. Adrenalin gibt mit Ferrichlorid eine unbeständige Farbreaktion. Setzt man aber einige Tropfen von frisch bereiteter 5%iger Ferrosulfatlösung und einige Tropfen Bromwasser zu einer stark verdünnten Adrenalinchlorhydratlösung, so tritt sofort eine flaschengrüne Färbung auf. Empfindlichkeitsgrenze 1:100000. Dieselbe grüne und beständige Färbung gibt Adrenalon. Bei Thiocol (Kaliumguajacolsulfonat), dem eisenfällende Verbindungen zugesetzt sein können, verfährt man so, daß man der zu untersuchenden Flüssigkeit 3—4 Tropfen 5%iger Ferrosulfatlösung und dann ebensoviel Bromwasser zusetzt; die Violett-färbung tritt alsbald ein.

O. Frhr. von Lupin.

Kresole. Zur Bestimmung von m-Kresol in Trikresol ändert L. Schumann²⁾ die Raschigsche Methode³⁾ dahin ab, daß das Trinitro-m-kresol nicht gewogen, sondern titriert wird. Als Indikator bei der Titration mit n-Natronlauge wird Phenolphthalein angewendet.

Bestimmung von Meta- und Orthokresolen. C. E. Sage und H. R. Fleck⁴⁾ teilen in einem kurzen Nachtrag mit, daß sie seit Veröffentlichung ihrer Methode über die Bestimmung von Meta- und Orthokresolen⁵⁾ gefunden haben, daß die Abscheidung der Aldehydharze am besten vor sich geht beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 50° C vor dem Zugabe der Salzsäure und Hinzufügen von weiteren 25 *ccm* Wasser.

Es entsteht ein feines Präzipitāt, frei von anderen Komponenten, das leicht und schnell ausgewaschen und bei 100° bis zur Konstanz getrocknet werden kann.

O. Frhr. von Lupin.

Eine analytische Methode zur Bestimmung von Propylen und Cyclopropan in Gemischen dieser beiden Gase teilen S. Z. Roginski und F. H. Rathmann⁶⁾ mit. Für den gedachten Analysengang hat sich als

¹⁾ Rev. Centro Estudiantes Farmac. Bioquim 22, 152 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 89 (1934). — ²⁾ Chem. Obzor 8, 201 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 736 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 40, 496 (1901). — ⁴⁾ Analyst 57, 773 (1932). — ⁵⁾ Analyst 57, 567 (1932); vergl. diese Ztschrft. 94, 372 (1933). — ⁶⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 55, 2800 (1933).

zweckmäßig eine Lösung von Brom-Jod als Absorptionsflüssigkeit erwiesen. Die beste Wirkung wurde mit einer Lösung erzielt, bei welcher 33,3 g Brom und 13,0 g Jod in 200 ccm Wasser gelöst wurden ($\text{Br}_2 : \text{J}_2 = 4,1$). Nach knapp 1 Minute war in diesem Fall schon fast das gesamte Propylen absorbiert. Die Kurvenpunkte für das Cyclopropan befanden sich hingegen ziemlich auf einer Geraden bei etwa 5%. Am leichtesten trat die Absorption bei 25° ein, am schwersten bei 0°.

Bei Gemischen aus Propylen und Luft trat bei Verwendung der oben genannten Absorptionslösung zwischen 3 und 5 Minuten eine Abnahme des Gasvolumens um 80% ein.

Bei Propylen-Cyclopropan-Gemischen verminderte sich innerhalb von 2–3 Minuten das Gesamtvolumen sehr rasch auf dasjenige des Cyclopropan allein, wie dies Kurvenbilder und Tabellen überzeugend darstellen.

Die wäßrige Brom-Jod-Lösung ist das beste Mittel, um Spuren von Propylen aus dem Propan zu entfernen. O. Frhr. von Lupin.

Eine modifizierte Mikromethode zur Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen hat H. R. Nanji¹⁾ angegeben. Im Prinzip beruht die Bestimmung auf einer schon von R. D. Cool²⁾ vorgeschlagenen Methode, Oxydation des Alkyljodids zu Jodat mittels Bromwassers und Titration einer äquivalenten Jodmenge mit 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Die Apparatur ist eine Modifikation des alten Apparates von S. Zeisel³⁾. Sie besteht aus einem Mikro-Destillationskolben nach Zeisel [siehe F. Pregl⁴⁾] mit zwei anschließenden Absorptionsgefäßen.

An Reagenzien werden gebraucht: 1. Jodwasserstoffsäure (D 1,70). 2. Eine Suspension von rotem Phosphor. 3. Gesättigtes Bromwasser; alle 14 Tage zu erneuern. 4. Eine 10%ige Mischung von Phenol und Wasser. 5. Eine frisch hergestellte 20%ige Kaliumjodidlösung und 6. 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Einige Phenolkristalle und 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure werden in den Destillationskolben gebracht, das Waschgefäß wird mit der Phosphorsuspension gefüllt. Etwa 3–4 mg der zu untersuchenden Substanz werden in einer Zinnfolie in den Kolben gebracht, der an einen Kohlensäureentwicklungsapparat angeschlossen wird. In den beiden Vorlagen befinden sich 4, bzw. 6 ccm Bromwasser. Ungefähr zwei Blasen je Sekunde gehen durch die Apparatur. Besondere Sorgfalt ist auf diese Einregulierung des Gasstromes zu verwenden. Durch einen Mikrobrenner wird der Kolben langsam erhitzt. Wenn die Zinnfolie verschwunden ist und die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, wird der Inhalt 1 Minute lang im lebhaften Sieden belassen, für 5 Minuten gerade warm gehalten, wieder bis zum Sieden erhitzt und weitere 5 Minuten warm gehalten. Dies wird einmal wiederholt. Es ist vollständig unnötig, die Flüssigkeit die ganze Zeit über im Sieden zu halten. In kaum 15 Minuten ist die Reaktion beendet.

¹⁾ Analyst 59, 96 (1934). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. 97, 47 (1932).

— ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 29, 359 (1890). — ⁴⁾ Die Quantitative Organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 198 (1930); vergl. diese Ztschrft. 86, 66 (1931).

Der Inhalt der Absorptionsgefäße wird unter mehrmaligem Nachspülen in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 10 *ccm* Phenolwasser versetzt. Nach 2 oder 3 Minuten werden 5 *ccm* frisch hergestellte Kaliumjodidlösung hinzugefügt. Das frei gewordene Jod wird mit 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung titriert.

1 *ccm* 0,01 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,05474 *mg* CH_3O .

Die Beleganalysen, an Vanillin, Chinin, Pektin usw. ausgeführt, zeigen sehr deutlich die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode, der eine schnelle und leichte Ausführbarkeit nachzurühmen ist.

O. Frhr. von Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

H. Brückner.

Feste Brennstoffe. Einen zusammenfassenden Überblick über die verschiedenen Laboratoriumsmethoden zur Bewertung von Steinkohle für den Gas-Kokereibetrieb hat kürzlich N. Hessler¹⁾ gegeben. Im einzelnen werden die bereits in der Literatur bekannten Methoden zur Bestimmung der Backfähigkeit, der Gasausbeute (in einer kleinen Entgasungsvorrichtung mit 1 *kg* Beschickung), des Treibdruckes, sowie der petrographischen Untersuchung auf Glanz-, Matt- und Faserkohle besprochen. Die Koksfestigkeit läßt sich im Gegensatz dazu nur in Proben aus Großversuchen ermitteln. Fernerhin werden Gaswertzahl und Gasausbeute von verschiedenen oberschlesischen, niederschlesischen, westfälischen und englischen Kohlen in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen dargestellt, und es wird versucht, Beziehungen zwischen den verschiedenen Bestimmungsgrößen zu ermitteln.

Einen Beitrag für die systematische Brennstoffuntersuchung zur Schaffung von Grundlagen zur rechnerischen Durchdringung der Kohlenumsetzung im Betrieb hat M. Dolch²⁾ veröffentlicht. Insbesondere wird darauf hingewiesen, daß die bisher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden zum Teil keine einwandfreien Ergebnisse erhalten lassen und einer kritischen Nachprüfung nicht standhalten können. Vor allem ist es aber notwendig, an die Stelle einer Reihe von Untersuchungsmethoden, die bisher ohne innere Angleichung nebeneinander verwendet werden, einen systematisch aufgebauten Gang der Brennstoffuntersuchung zu setzen, der in allen Zügen ein einwandfreies Bild von dem Brennstoff und seinen Verwendungsmöglichkeiten zu geben vermag.

Im einzelnen wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen, wobei die für die Beurteilung der Kohlenumsetzung in der Vergaserindustrie erforderlichen Unterlagen gewonnen werden.

¹⁾ Gas- u. Wasserfach 76, 881, 899 (1933). — ²⁾ Ztschrft. f. Berg- u. Hüttenwesen 25, 1 (1933).

Die Bestimmung des wahren Wassergehaltes erfolgt nach der kryohydratischen Methode¹⁾. Durch eine stufenweise Entgasung erhält man ferner einwandfreie Werte für die Menge und Beschaffenheit des Gasausbringens, die maximale Teerausbeute, das bei der vollständigen Entgasung sich bildende Zersetzungswasser des Brennstoffs und die Menge des hinterbleibenden Koksrückstandes.

Zur Durchführung der Untersuchung wird der auf Erbsengröße zerkleinerte Brennstoff in ein aus V 2 A-Stahl gefertigtes Schmelzgefäß gebracht, das ähnlich gebaut ist wie die Aluminiumretorte von Franz Fischer und H. Schrader²⁾. Die Abdichtung erfolgt auch hier durch einen Konusschliff, der mit etwas Graphit eingerieben wird. Zur Anwendung gelangen 20 g feuchte Kohle. Die Heizung erfolgt durch Einsetzen der Retorte in einen elektrischen Widerstandsofen³⁾. An die Retorte wird zunächst ein Glaskölbchen angeschlossen, das zur Abscheidung des Teers und Wassers dient, während das aus der Vorlage abziehende Gas über gasgesättigter Kochsalzlösung in zwei Gasometern aufgefangen wird. Ein in die Gasleitung eingebautes Quecksilbermanometer dient zur Überwachung des Druckes. Die Temperaturmessung erfolgt mittels eines zwischen der Außenwand der Retorte und der Innenwand des Heizcylinders eingebauten Thermoelementes. Bei der Anheizung des Ofens soll die Temperatur nach etwa 30 Minuten 110° betragen; darauf wird die Temperatur auf 550 oder 750° gesteigert, wobei die Verschmelzung in 2 Stunden beendet sein soll.

Während es im allgemeinen genügt, die gesamte Gasausbeute festzustellen, kann für besondere Fälle auch eine Unterteilung in mehrere Fraktionen erfolgen.

Bei Anwendung feuchter Kohle erhält man in der Vorlage das Schmelzwasser als Summe von Feuchtigkeitswasser und Konstitutionswasser, bei trockener Kohle ist das gesamte im Kölbchen zusammen mit dem Teer abgeschiedene Wasser als Konstitutionswasser anzusprechen. Der Koks wird zweckmäßig noch heiß, aber bereits unterhalb seiner Entzündungstemperatur in ein gewogenes Wägegläschen entleert und nach Erkalten gewogen. Von einer Teilprobe des Kokes wird darauf eine Aschebestimmung durchgeführt. Das aufgefangene Schmelzgas soll ebenfalls möglichst bald untersucht werden, um Fehler infolge der Kondensation von dampfförmigen Kohlenwasserstoffen und des Überganges von Kohlensäure ins Sperrwasser auszuschließen. Aus dem das Wasser und den Teer enthaltenden Kölbchen wird, nachdem es gewogen ist, die Hauptmenge des Wassers vorsichtig abgegossen; das restliche Wasser in dem Teer-Wasser-Gemisch wird kryohydratisch bestimmt.

Für die Auswertung der Untersuchungsergebnisse sind weniger die Gewichts- als die Energieverhältnisse wichtig, insbesondere gilt dies für den Wärmeanteil in Gasform von der insgesamt zur Umsetzung ge-

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 92, 235 (1933). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 73, 463 (1928). — ³⁾ Hersteller der Entgasungsretorte sowie des Widerstandsofens: Fa. F. Hegershoff, Leipzig.

langenden Kohlenwärme. Neben diesem „Gaswärmeanteil“ kann ferner auch die Teer- und Koksasbeute entsprechend ausgedrückt werden:

$$\text{Gaswärmeanteil in \%} = \frac{\text{WE in Gasform verfügbar}}{\text{WE insgesamt verfügbar}} \cdot 100$$

$$\text{Kokswärmeanteil in \%} = \frac{\text{WE in Form von Koks}}{\text{WE insgesamt verfügbar}} \cdot 100$$

$$\text{Teerwärmeanteil in \%} = \frac{\text{WE in Form von Teer}}{\text{WE insgesamt verfügbar}} \cdot 100.$$

Je höher beispielsweise der Gaswärmeanteil eines Brennstoffs ist, um so leichter und rascher kann dessen Verbrennung erfolgen.

Eingehende Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen den Verkokungseigenschaften von Backkohlen und ihrem Gehalt an löslichen Bestandteilen sowie der Elementaranalyse dieser Kohlen haben E. B. Kester, E. J. Schneider und F. W. Jung¹⁾ durchgeführt. Trotzdem ein außerordentlich reichhaltiges Versuchsmaterial (insgesamt wurden 20 verschiedene Kohlen untersucht) zusammengestellt werden konnte, gelang es nicht, irgendwelche Zusammenhänge festzustellen.

Einen Beitrag zur Beurteilung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen haben K. Drees und G. Kowalski²⁾ veröffentlicht. Zu diesem Zweck führt man Blähproben der ursprünglichen sowie der 1, 2 und 3 Stunden auf 350⁰ vorerhitzten Kohle bei 800⁰ in einem eisernen Verkokungstiegel durch. Dabei erhält man für verschiedene Kohlen eine schärfere Unterscheidungsmöglichkeit als bei der alleinigen Prüfung ursprünglicher Proben. Einer ähnlichen Vorbehandlung wurden die Kohlenproben für die Bestimmung der Backfähigkeit, der Permanganatzahl, sowie des Entgasungsverlaufs unterworfen.

Zwei Geräte, bei denen zur Bestimmung des Kohlenstoffs und disponiblen Wasserstoffs eine Brennstoffprobe mit Sauerstoff verbrannt wird und der Gehalt des Verbrennungsgases an Kohlensäure und Wasserdampf bestimmt werden kann, hat S. Hellmann³⁾ beschrieben.

Für den chemischen und mikroskopischen Nachweis von Braunkohlenstaub in Steinkohlenstaub haben F. Roll und E. Stach⁴⁾ ein Verfahren angegeben, das darauf beruht, daß in einem kalten Acetonauszug von Steinkohlenstaub kein Paraffin nachgewiesen werden kann. Wenn man jedoch in dem Extrakt Paraffin feststellen kann, muß eine mikroskopische Prüfung des Staubes nachfolgen. Zu diesem Zweck wird der Staub in Harzmischung eingeschmolzen und die erstarrte Kohlenstaub-Harzmischung nach Anschleifen poliert. Bei einer mikroskopischen Untersuchung des Schliffes unter Ölbedeckung erscheinen

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 98 (1934). — ²⁾ Gas- u. Wasserfach **76**, 653 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2482 (1933). — ³⁾ Feuerungstechn. **21**, 136 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3943 (1933). — ⁴⁾ Gießerei **20**, 563 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1424 (1934).

die Braunkohleteilchen als helle Körnchen auf einem tief dunklen Untergrund, so daß man gleichzeitig einen Aufschluß über die Korngröße des Staubes erhält.

Zur Kennzeichnung der Torfe nach ihrer Neigung zur Selbstentzündlichkeit kann man nach Untersuchungen von N. N. Gawrilow und L. A. Weissbrut¹⁾ die Bestimmung der Selbstentzündungstemperatur der Torfkokse heranziehen. Zu diesem Zweck wird das Material in einer Aluminiumschwelretorte nach Fischer-Tropsch vorerhitzt und darauf reiner Sauerstoff eingeleitet. Dabei zeigte es sich, daß die Zündtemperatur des bei einer bestimmten Schweltemperatur erzeugten Halbkokes von der Temperatur abhängig ist, bei der mit dem Einleiten des Sauerstoffs begonnen wurde. Wenn diese höher ist als die Zündtemperatur, findet sofort die Zündung statt, ist sie dagegen um 10–20° tiefer, so erhält man eine wesentliche Erhöhung der Zündtemperatur. Diese Erscheinung wird durch eine reaktionshemmende Vor-oxydation des Materials erklärt.

Bei dem Zündvorgang ist zwischen zwei Punkten zu unterscheiden. Zunächst erhält man eine schwache Temperatursteigerung, darauf einen plötzlichen Temperatursprung. Mit der Höhe der Schweltemperatur nähern sich diese beiden Punkte einander immer mehr, bei 300–450° beträgt der Unterschied noch 5–6°, bei 500° nur noch 3°.

Die Zündtemperatur von Torfkoksen wird wesentlich von der Endtemperatur der Torfschwelung beeinflußt, ferner von der Art der Aschenzusammensetzung, da vor allem Eisen- und Calciumoxyd katalytische Einflüsse ausüben.

Bei der Probenahme und nachfolgenden Analyse von Koksen ist nach einem Hinweis von R. A. Mott und R. V. Wheeler²⁾ gegenüber den Kohlen darauf zu achten, daß der Aschegehalt von Koksen, insbesondere der aus gewaschener Feinkohle hergestellten, gleichmäßig ist. Dagegen bestehen im Wassergehalt stärkere Schwankungen, weil beim Ablösen des Kokes die kleineren Stücke infolge der größeren freien Oberfläche mehr Wasser aufnehmen als große Stücke. Der durchschnittliche Wassergehalt wird daher maßgeblich von der Korngröße bestimmt, bei der der Koks mit Wasser gelöscht worden ist. Im einzelnen wird daraufhin noch auf die Vorschriften der British Standard Specification for the Sampling and Analysis of Coke No. 496 (1933) hingewiesen, in der nähere Einzelheiten für die Art der Entnahme großer Proben und deren Vorbereitung zur Analyse gegeben werden, wobei ferner der Einfluß der Witterung auf den Wassergehalt des Kokes zu beachten ist.

Die von K. Bunte und W. Ludewig³⁾ entwickelte Bestimmungsmethode des Ausgasungsgrades von Koksen hat W. Ludewig⁴⁾

¹⁾ Chem. d. festen Brennstoffe (russ.) **2**, 41 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3518 (1933). — ²⁾ Colliery (Guard. Journ. Coal Iron Trades **147**, 869, 912 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 981 (1934). — ³⁾ Gas- u. Wasserfach **74**, 893, 921 (1931). — ⁴⁾ Gas- u. Wasserfach **76**, 733 (1933).

nunmehr vereinfacht. Die unter den abgeänderten Bedingungen erhaltenen Versuchsergebnisse decken sich nicht mehr genau mit den früher gemessenen, gehen jedoch mit ihnen vollkommen parallel. Für die Definition des Ausgasungsgrades von Koks wird folgende Fassung vorgeschlagen: Ein Koks ist als ausgegast zu bezeichnen, wenn bei einer nachträglichen Entgasung bei 1000^0 und 5 mm Hg Ausgasungsvakuum innerhalb einer Versuchsdauer von 60 Minuten nicht mehr als 30 ccm Gas aus 1 g Koks abgespalten werden. Die Gaswertzahl von Koks sinkt demnach mit steigendem Nachentgasungsvolumen.

Die hierfür ausgearbeitete Apparatur ist in Abb. 25 wiedergegeben. Sie besteht im wesentlichen aus einem Versuchsrohr von

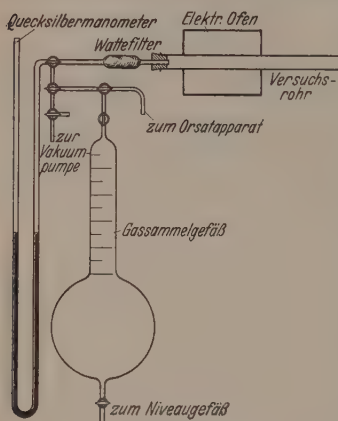


Abb. 25.

500 mm Länge und 14 mm lichter Weite, dessen Mittelteil durch einen kurzen Silitstabofen auf 1000 ± 5^0 erhitzt wird, einem Wattenfilter, um ein Verstäuben des Koks zu verhindern, einem Gassammelgefäß von 3200 ccm Inhalt, dessen oberer verjüngter Teil graduiert ist, einem Quecksilbermanometer und je einem Anschluß zu einer Vakuumpumpe und zum Orsatapparat. Die Arbeitsweise ist folgende: Man bringt in das kalte Rohrende ein Porzellanschiffchen, das 1 g des zu prüfenden feingepulverten Koks enthält, verschließt die Apparatur luftdicht und pumpt mittels einer Ölkapselpumpe auf etwa 5 mm Hg absolut aus. Darauf schiebt man das Schiffchen mittels

einer vakuumdichten Schiebevorrchtung (Stahldraht in Vakuumschlauch) nach der auf 1000^0 erhitzten Rohrmitte, worauf sofort die Nachentgasung des Koks einsetzt. Diese ist nach Verlauf 1 Stunde beendet. Man schaltet das Gassammelgefäß durch entsprechende Hahnstellungen von der Apparatur ab, stellt in ihm durch Eindringen von konzentrierter Kochsalzlösung Druckausgleich her, mißt das Gasvolumen und analysiert das Gas im Orsatapparat.

Die verschiedenen Methoden für die Bestimmung und Bewertung der Aschenschmelzpunkte haben B. G. Šimek, F. Coufalík und Z. Beránek¹⁾ einem kritischen Vergleich unterzogen. Zunächst wurde festgestellt, daß die von M. Dolch²⁾ entwickelte Methode infolge falscher Temperaturmessung zu niedrige Werte ergibt. Dieser Fehler kann durch Anwendung eines allseitig erhitzten Thermoelementes ausgeglichen werden. Ferner wird eine neue Untersuchungsmethode vorgeschlagen, bei der der gekörnte Brennstoff bei stufenweise erhöhter

¹⁾ Feuerungstechn. **22**, 1 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1746 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. **92**, 238 (1933).

Temperatur mit Kohlendioxyd vergast und visuell die Neigung des Ascherückstandes zur Schlackenbildung beobachtet wird. Die Anwendung der endothermen Reaktion der Vergasung zu Kohlenoxyd soll hierbei Überhitzungen vermeiden. Vergleichsversuche nach dieser neuen Methode und der von K. Bunte und K. Baum¹⁾ entwickelten ergaben eine befriedigende Übereinstimmung.

H. Brückner.

Schmierölprüfung. Kritische Untersuchungen über die Beurteilung von Motorenschmierölen haben M. Freund und St. Thamm²⁾ durchgeführt.

Zur Anwendung gelangten hierbei 1. verschiedene Motorenöle, die bei 50° die gleiche Viscosität besaßen und nach steigenden spezifischen Gewichten geordnet wurden, 2. Schmieröle gleicher Herkunft, die nach dem gleichen Raffinationsverfahren gewonnen waren, und 3. künstliche Schmierölgemische von bekannter Zusammensetzung. Diese Öle wurden auf ihr Siedeverhalten bei 0,1 mm Hg, auf Flammpunkt, Stockpunkt, Säurezahl, Verseifungszahl, Verkokungsrückstand, Asphaltgehalt, Farbverhalten, Gehalt an mit konz. Schwefelsäure fällbaren Verbindungen, auf den Verlauf ihrer Temperatur-Viscositäts-Kurve zwischen 30 und 200°, auf die Stabilität beim Erhitzen unter Sauerstoffausschluß und auf ihre Alterungsneigung und die Schlamm- und Harzbildung bei der Oxydation in der Hitze untersucht. Aus den in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellten Untersuchungsergebnissen ist ersichtlich, daß bei Schmierölen gleicher Viscosität (bei 50°) mit steigendem spezifischen Gewicht die Flüchtigkeit der Öle, die Asphaltierungsfähigkeit und die Steilheit der Viscositätskurve zunehmen, während sich die Menge des Verkokungsrückstandes im allgemeinen verringert. Ferner scheint der Verlauf der Viscositätskurve und das Siedeverhalten schon durch das spezifische Gewicht eindeutig bestimmt zu sein, unabhängig davon, ob reine Naturprodukte oder Ölmischungen vorliegen. Fernerhin bestehen Beziehungen bei Ölen von annähernd gleichem spezifischen Gewicht und gleicher Viscosität zwischen dem Verkokungsrückstand, dem Gehalt an Hartasphalt sowie der Farbtiefe des Öles. Bei Ölen gleicher Herkunft und gleicher Refination nimmt mit steigender Viscosität das spezifische Gewicht, die Steilheit der Viscositätskurve, die Menge des Verkokungsrückstandes, die Farbtiefe und die Unbeständigkeit gegenüber der Sauerstoffeinwirkung bei erhöhter Temperatur zu.

Aus den Versuchsergebnissen wird geschlossen, daß zur Kennzeichnung eines normal raffinierten Motorenöls für Verbrennungskraftmaschinen die Angabe der Viscosität bei 50°, des spezifischen Gewichts bei 20°, des Stockpunkts, des Verkokungsrückstandes und der colorimetrischen Farbtiefe ausreichend sind.

Bei einem kritischen Vergleich der in den verschiedenen Ländern gebräuchlichen physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden für Schmieröle haben E. Thomas und

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 88, 476 (1932). — ²⁾ Petroleum 29, Nr. 40, 1, Nr. 41, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3792 (1933).

J. Ballet¹⁾ gezeigt, daß einige Öle kaum merkliche Abweichungen untereinander aufweisen, bei anderen Methoden dagegen, wie z. B. der Bestimmung der Schmierfähigkeit und der Alterungsbeständigkeit, erhebliche Unterschiede vorliegen.

Nach einer Besprechung der bisher bekannten Geräte zur Bestimmung der Viskosität von Schmierölen hat C. L. Knopf²⁾ den Bau und die Arbeitsweise des Sinclair-Druck-Viscosimeters beschrieben. In diesem Gerät werden zunächst 200—300 g der Probe auf die gewünschte Temperatur (Temperaturkonstanz $\pm 0,1^\circ\text{C}$) erwärmt; dann werden unter einem konstanten Druck 50 ccm durch eine Düse gedrückt.

Die Druckviskosität PV errechnet sich nach der Formel:

$$PV = \frac{525 \cdot \text{Ausflußzeit (Sek.)} \cdot \text{Druck (kg/qcm)}}{\text{Probemenge (g)}}$$

Das Gerät eignet sich zur Untersuchung von Mineralschmierölen verschiedenster Viskosität, sowie auch von zusammengesetzten Ölen und plastischen Massen. Je höher die Viskosität des Mineralöls und je größer dessen Seifenzusatz ist, desto höhere Werte werden für die Druckviskosität erhalten.

Für Starrschmieren wird ferner der Bau eines Konsistometers und eines Adhärometers (zur Bestimmung der Adhäsion) beschrieben. Praktische Versuchsergebnisse werden jedoch nicht mitgeteilt.

Auf die bekannte Bedeutung der Steilheit der Viskositäts-Temperaturfunktion für die Güte der Schmiermittel hat H. Umstätter³⁾ hingewiesen. Für die Kurve der Temperaturabhängigkeit der Viskosität gilt die Formel:

$$\log (\log \eta_x) = A - B \cdot \log T.$$

Darin bedeuten η_x die kinematische Zähigkeit in Centistokes, T die absolute Temperatur und $B = \tan \alpha$ die Steilheit der Viskositäts-Temperaturkurve. Die Gültigkeit der Formel konnte bei der Untersuchung von über 100 Ölen verschiedener Herkunft bestätigt werden. Für die Auswertung dieser Formel genügt es somit, die Viskosität eines Öls bei zwei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen und diese Versuchspunkte in ein Rasterpapier einzutragen, bei dem die Abszisse logarithmisch und die Ordinate doppelt logarithmisch unterteilt ist, wobei die Einteilung sowohl in absoluten als auch in Engleinheiten erfolgt. Die Verbindungsgerade zwischen den beiden Punkten ergibt somit sofort die Zähigkeiten des Öls bei sämtlichen Temperaturen.

Bei Untersuchungen über die Festigkeit von Ölfilmen haben J. Tausz und P. Székely⁴⁾ folgendes Meßprinzip angewandt. Man bringt eine genau abgewogene Menge Quecksilber in ein Glasgefäß, tropft darauf einige Tropfen des zu untersuchenden Öls auf und taucht eine

¹⁾ Chim. et Ind. **29**, Sonder Nr. 6^{bis}, 539 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 126 (1934). — ³⁾ Petroleum **29**, Nr. 31, 1 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2618 (1933). — ⁴⁾ Erdöl u. Teer **9**, 331 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3944 (1933).

Stahlkugel von 8 mm Durchmesser in das Quecksilber ein. Die Stahlkugel überzieht sich zunächst beim Eintauchen mit einem Ölfilm, worauf das Öl infolge des Auftriebes je nach seiner Zähigkeit rascher oder langsamer wieder verdrängt wird. Das System Quecksilber-Ölfilm-Stahlkugel stellt dabei einen elektrischen Kondensator dar, dessen Kapazität bei abnehmender Schichtdicke zunimmt. Die Versuchsanwendung besteht somit im wesentlichen aus einem Prüfkondensator und einer Meßbrücke. Aus den in der Originalarbeit in Tabellen zusammengestellten Versuchsergebnissen, die mit Mineralölen sowie pflanzlichen und tierischen Ölen durchgeführt wurden, ist ersichtlich, daß es bei allen pflanzlichen Ölen sowie bei den Schmierölen auf Naphthen- und Asphaltbasis möglich war, zu sehr widerstandsfähigen dünnen Ölfilmen zu gelangen, während Öle von aromatischer Basis wesentlich ungeeigneter waren. Die vorgelegten Untersuchungsergebnisse lassen somit die Brauchbarkeit dieser Methode zur Beurteilung des Filmbildungsvermögens von Schmierölen erkennen.

Für die maschinelle Schmierölprüfung hat die Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg, A.G.¹⁾ eine Ölprüfmethode, Bauart Spindel entwickelt. Bei diesem Prüfgerät werden die Öle allen für die Beurteilung wichtigen Betriebseinwirkungen ausgesetzt, das Verhalten der Öle bei verschiedenen spezifischen Drucken, Lagergleitgeschwindigkeiten und Temperaturen wird angegeben und das Ergebnis selbständig aufgezeichnet. Im einzelnen können folgende Versuchsgrenzen eingestellt werden: Spezifische Belastungen von 0,5—100 kg/qcm, Temperaturen von Zimmertemperatur bis 200°, sowie Gleitgeschwindigkeiten von wenigen bis zu einigen hundert Metern in der Minute. Einzelheiten über die Art der erhaltenen Diagramme sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Schmierölprüfung hat J. Tilman²⁾ die Vornahme einer Hochvakuumdestillation im Kathodenvakuum empfohlen. Die Apparatur wird zweckmäßig aus Pyrexglas hergestellt. Die Ölprobe von 50 ccm muß man bei 105° vortrocknen, um ein zu starkes Schäumen zu verhindern. Auf diese Weise werden gut vergleichbare Ergebnisse erhalten.

Einen einfachen Typ einer Reibungsmaschine zur Messung des Schmierwertes von Schmierölen hat J. S. Phelps³⁾ entwickelt. Bei diesem Gerät wird der Schmierwert durch Messung der Belastungsmöglichkeit eines Ölfilmes je qcm bis zum Reißen unter Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen bestimmt. Wichtig ist vor allem, daß der Wellenzapfen bei genauen Vergleichsversuchen aus gehärtetem Werkzeugstahl hergestellt sein muß, während das Lagermetall den speziellen Versuchsbedingungen angepaßt werden kann, wobei verschiedene Lagermetalle sehr unterschiedliche Werte ergeben. Von besonderer Bedeutung ist ferner eine sorgfältige Säuberung des Lagerzapfens nach der Politur. Einzelheiten über den Bau und die Wirkungsweise des Untersuchungsgerätes sind in der Originalarbeit einzusehen.

¹⁾ Chem. Ztg. 57, 782 (1933). — ²⁾ Chim. et Ind. 30, 518 (1933). —

³⁾ Oil Gas Journ. 32, Nr. 16, 10, 33 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3222 (1933).

Zur Untersuchung der Schmierfähigkeit von Schmiermitteln hat sich die „Yacco“ (S. A. F.¹⁾) ein Gerät schützen lassen, bei dem eine geringe Menge Öl zwischen zwei benachbarten, gegeneinander bewegten und verhältnismäßig großen Oberflächen einen Film bildet. Einzelheiten sind in der Patentschrift einzusehen.

Die Ursachen der korrodierenden Wirkung von Schmierölen hat H. J. Young²⁾ untersucht. Den Grund dieser Untersuchungen bildeten schwere Korrosionsschäden im Maschinengetriebe von zwei Motorschiffen, wobei eine Prüfung des verwendeten Öls zunächst keine Aufklärung der Ursachen ergab. Diese gelang erst mit der von dem Verfasser als D. O. C.-Test (Direct oil corrosion Test) bezeichneten Methode, die wie folgt ausgeführt wird:

Man läßt das zu untersuchende Öl aus einer hochgestellten Flasche durch ein enges Rohr in ein Heizbad fließen, in dem es auf 90° erwärmt wird, und leitet es daraufhin in einem dünnen Strahl auf eine ebenfalls auf 90° erwärmte, polierte Platte aus Stahl oder Lagermetall. Bei korrodierend wirkenden Ölen zeigten sich nach 30–100 Stunden Korrosionserscheinungen, die bei 50facher Vergrößerung unter dem Mikroskop genau als solche erkannt werden konnten. Das ausgeflossene Öl wird gesammelt und in den Vorratsbehälter zurückgepumpt, so daß diese Art der Versuchsdurchführung der Umlaufschmierung weitgehend angepaßt ist.

Zur Feststellung der korrodierenden Wirkung verschiedener Stoffe in Öl wurden ferner Einzelversuche unter Verwendung von Schwefelsäure, Ätzkali sowie von Meersalzen durchgeführt. Dabei ergab sich, daß die übliche Prüfung auf freie anorganische Säuren bei Konzentrationen unterhalb 0,2% Schwefelsäurezugabe versagte, während bei Zusätzen von 0,1883 und 0,0188% Schwefelsäure der D. O. C.-Test nach 32, bzw. 111 Stunden noch eine einwandfreie Korrosion ergab. Ein Zusatz von Alkalien bewirkt selbst nach mehrfachem Ausschütteln des Öls mit Wasser ebenfalls noch starke Korrosion.

Für die Bestimmung des Sulfatgehaltes in Ölen wurde folgende Methode vorgeschlagen. Man gibt 100 *ccm* Öl und 20 *ccm* 40%ige Kalilauge in ein 600 *ccm* fassendes Becherglas und erhitzt das ganze etwa 3 Stunden lang auf knapp 100°, wobei man einen kräftigen Luftstrom hindurchbläst. Nach Zugabe von 90 *ccm* heißem Wasser wird das Öl-Wasser-Gemisch in einen Scheidetrichter übergeführt und kräftig geschüttelt. Nach Trennung der beiden Phasen säuert man die wäßrige Lösung mit 20 *ccm* konz. Salzsäure an, filtriert und bestimmt den Sulfatgehalt der Lösung in der üblichen Weise mit Bariumchlorid.

Eine Untersuchung von 29 Ölen, die dem Schmiersystem von Motorschiffen entnommen waren, ergab, daß bereits ein Sulfatwert von 0,05% die Ursache zu Korrosionen ergibt. Beachtenswert war dabei, daß diese sämtlichen Öle bei der Untersuchung auf anorganische Säuren entweder keine oder nur bedeutungslose Spuren aufwiesen. Durch den D. O. C.-

¹⁾ D. R. P. 584175; durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1754 (1934). — ²⁾ Oil and Gas Journ. 26, 146 (1927); durch Chem. Ztg. 52, 223 (1928).

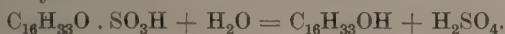
Test werden dagegen bis herab zu 0,002% Schwefelsäure und ebenso Spuren von Meerwasser, Alkalien, Sulfaten u. dergl. noch mit Sicherheit nachgewiesen.

Die von J. Marcusson und W. Bauerschäfer¹⁾ vorgeschlagene neue Methode zur Bestimmung der Verteerungszahl von Isolier- und Turbinenölen haben H. v. d. Heyden und K. Typke²⁾ nachgeprüft und mit der üblichen deutschen Schiedsmethode des V.D.E. verglichen. Bei einer Reihe von Ölen wurde dabei eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Methoden festgestellt, in einer Reihe von Fällen ergaben sich dagegen Unterschiede bis zu 300% nach beiden Seiten. Die Verfasser kommen daher zu dem Ergebnis, daß die neue Arbeitsweise noch mit Fehlerquellen behaftet ist und die anerkannte Schiedsmethode nicht ersetzen kann.

H. Brückner.

Für die Analyse sulfonierter Öle haben E. R. Theis und J. M. Graham³⁾ folgendes Verfahren vorgeschlagen: Die alkoholische Lösung des Öles wird in einem modifizierten Soxhlet-Apparat mit Petroläther ausgezogen und der Rückstand nach Verdünnen mit Wasser 3mal hintereinander mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. In dem letzteren Auszug erhält man die nicht neutralisierten sulfonierten Öle und Oxyfette. Daraufhin wird die alkoholische Lösung mit konz. Salzsäure ausgeschüttelt und nochmals mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. In dieser Fraktion sind die neutralisierten Ölsulfonate sowie die Säuren aus den Seifen der Fettsäuren und Oxyfettsäuren enthalten. Falls in der Lösung hochpolymerisierte Verbindungen vorliegen, werden diese auf einem austarierten Filter gesammelt und gewogen. Im Petrolätherauszug bestimmt man nach Abdampfen zur Trockne den Fettsäuregehalt in der üblichen Weise durch Titration; hierauf wird verseift und somit der Gehalt an neutralem Fett und Unverseifbarem ermittelt.

Eingehende Untersuchungen über die Möglichkeit der analytischen Bestimmung der Fettalkohole in ihren Sulfonierprodukten haben K. Lindner, A. Russe und Anneliese Beyer⁴⁾ durchgeführt. Wenn das Sulfonat nur Schwefelsäureester gesättigter Fettalkohole, wie von Cetyl- oder Cerylalkohol enthält, so können diese durch Einwirkung von Salzsäure leicht unter Rückbildung der Fettalkohole hydrolysiert werden:



Wenn echte Sulfosäuren völlig fehlen oder nur bis zu 2% in dem Sulfonat enthalten sind, gestaltet sich die quantitative Bestimmung der Fettalkohole folgendermaßen.

A. Analyse von reinen Fettschwefelsäureestern.

Man löst 5–7 g des Fettalkoholsulfonats in einem Schliffkolben in 25 ccm destilliertem Wasser auf und gibt dazu 50 ccm konz. Salzsäure.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 87, 387 (1932). — ²⁾ Chem. Ztg. 52, 150 (1928). — ³⁾ Journ. Americ. Leather Chemists Ass. 28, 52 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, 1, 2888 (1933). — ⁴⁾ Fettechem. Umschau 40, 93 (1933).

Nach 1stündigem Erhitzen der Lösung unter Rückflußkühlung ist die Hydrolyse beendet. Die Lösung wird unter Nachspülen mit Wasser und Petroläther in einen Scheidetrichter übergeführt und die wäßrige Schicht mehrmals kräftig mit Petroläther ausgeschüttelt; die vereinigten Petrolätherextrakte werden mehrmals mit gesättigter sulfatfreier Kochsalzlösung und mit Wasser säurefrei gewaschen und über entwässertem Glaubersalz filtriert. Der Petroläther wird abgedampft und der Rückstand bei $+50^{\circ}$ bis zum Verschwinden des Petroläthergeruches getrocknet. Bei höchst molekularen Alkoholen kann die Trockentemperatur noch weiter gesteigert werden. Nur Kokosfettalkohole (z. B. die Lorole der Deutschen Hydrierwerke A.-G.) können bei 50° selbst im Vakuum nicht vollkommen von Petroläther befreit werden, sondern lassen auch nach fortwährendem Drehen des noch warmen Kolbens 2–3% zuviel Lorol erhalten.

Wenn das Sulfonat nennenswerte Mengen echter Sulfosäuren enthält, ist eine Abänderung der eben beschriebenen Methode notwendig, da diese Verbindungen auch in den petrolätherischen Fettalkohollösungen anteilig löslich sind. In Zweifelsfällen kann man sich durch Bestimmung der Säurezahl der isolierten Fettalkohole von dem Vorhandensein oder Fehlen etwa mitgelöster Sulfosäuren überzeugen.

B. Analyse von Gemischen, die gleichzeitig echte Sulfosäuren enthalten.

Eine exakte Trennung aller wahren Sulfosäuren von den Fettalkoholen ist möglich durch Umschütteln der vereinigten ausgewaschenen Petrolätherextrakte mit heißem 70%igen Äthylalkohol. Zu diesem Zweck behandelt man die Petrolätherextrakte 3–5mal mit je 50 ccm Alkohol von 70 Vol.-% unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Schliffkolben am Rückflußkühler auf einem siedenden Wasserbad, worauf die Alkoholschicht bei der letzten Sulfosäureextraktion nicht mehr gefärbt erscheinen darf.

C. Bestimmung der echten Sulfosäuren.

In diesem Fall kann man die Menge der echten Sulfosäuren wie folgt bestimmen. Die alkoholischen Extrakte sowie die sauren Lösungen der Sulfonatspaltung und die Waschwässer der Petrolätherextrakte werden vereinigt, durch kurzes Erhitzen von den letzten Anteilen an Petroläther befreit und mit Natronlauge genau neutralisiert. Nach Zugabe einiger Tropfen konz. Salzsäure bis zur gegen Kongorot sauren Reaktion (Wasserstoff-Ionen-Konzentration = 3,5) dampft man die Lösung auf dem Wasserbad ein und extrahiert den Trockenrückstand mit heißem 96%igem Alkohol. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand nochmals mit heißem absoluten Alkohol aufgenommen, die Lösung 12 Stunden lang kalt stehen gelassen, von etwa ausgeschiedenen Salzen durch Filtration gereinigt und zur Trockne verdampft. Der Trockenrückstand wird gewogen, verascht und nochmals gewogen. Die Gewichts-differenz ergibt angenähert den Gehalt an echten Sulfosäuren.

D. Analyse von Sulfonaten, die flüchtige organische Lösungsmittel enthalten.

Eine Entfernung flüchtiger organischer Lösungsmittel aus Sulfonat-lösungen mittels Wasserdampfdestillation ist nicht möglich, da die am häufigsten anzutreffenden Alkohole, wie Oleinalkohol, Spermolalkohole, Lorol usw. ebenfalls teilweise mit Wasserdampf flüchtig sind. Als beste Methode für die Entfernung von Lösungsmitteln aus neutralisierten Sulfonaten hat sich die folgende gezeigt:

5–10 g des Analysengemisches werden über Nacht in einem Vakuum-exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur über Phosphorpentoxyd und Paraffinschnitzeln vorgetrocknet; am nächsten Tag wird die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz in einer Trockenpistole bei möglichst hohem Vakuum 5–10 Stunden lang bei 100° nachgetrocknet. Die Trocknung wird bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

Nach dieser Methode kann auch der Wassergehalt von lösungsmittel-freien Sulfonatgemischen ermittelt werden.

Kritische Untersuchungen über die Bestimmungsmöglichkeit anorganischer Salze in sulfonierten Ölen hat R. Hart¹⁾ durchgeführt. Dabei ergab sich, daß entwässerte sulfonierte Öle in Gegenwart von Ölsäure im Gegensatz zu etwa darin enthaltenen anorganischen Salzen in Kohlenstofftetrachlorid löslich sind.

A. 1. Zur Bestimmung der Alkalisulfate und Alkalichloride werden 3–5 g des zu untersuchenden Öls nach Zugabe ungefähr der gleichen Menge Ölsäure und von 0,5 ccm n-Natronlauge durch Erhitzen in einem Ölbad auf 105–110° entwässert. Daraufhin wird die Temperatur 5 Minuten lang auf 118–120° gesteigert. Nach Abkühlung soll dieses entwässerte Gemisch klar bleiben, anderenfalls ist weitere Ölsäure zuzusetzen. Das Gemisch wird nunmehr bei 50–55° in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgelöst und durch einen Goochtiiegel oder ein Papierfilter filtriert. Der Rückstand wird 3mal mit je 15 ccm einer 2%igen 50° warmen Lösung von Ölsäure in Tetrachlorkohlenstoff, 6mal mit je 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 2mal mit je 15 ccm Äther ausgewaschen; man trocknet 45 Minuten lang bei 125–130° und setzt nach dem Wägen das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz fort. Zum Schluß wird der Filtrationsrückstand bis zur Gewichtskonstanz ausgeglüht. Ein Unterschied in diesen beiden Endwerten zeigt die Anwesenheit von fettsauren oder flüchtigen Salzen an.

In Gegenwart von Natriumacetat oder -carbonat ist diese Methode dagegen nicht anwendbar, da diese Salze beim Entwässern mit der Ölsäure reagieren.

A. 2. Bestimmung der Seifenalkalität (A_s) in Gegenwart von Alkalicarbonat. In diesen Fällen behandelt man 5 g der Probe mit 100 ccm Wasser und gibt zu der Lösung 25 g Natriumchlorid sowie 5 Tropfen einer 0,1%igen Methylorangelösung und 60 ccm Äther zu. Nunmehr titriert man mit einer 0,5 n-Schwefelsäure und gibt 2 ccm davon

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 220 (1934).

als Überschuß zu. Nach kräftigem Schütteln wartet man eine Trennung der beiden Schichten ab und schüttelt die ätherische Schicht 2mal mit einer gesättigten wäßrigen Natriumchloridlösung und die wäßrige Schicht mit 30 *ccm* Äther aus. Die beiden ätherischen Lösungen werden nach Zugabe von 0,5 *ccm* einer 0,5 n-Natronlauge bis zum Verschwinden des Äthers abgedampft, der Rückstand wird mit 100 *ccm* neutralem Äther aufgenommen und mit 0,5 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. Das Ergebnis wird in *mg* Kaliumhydroxyd je Gramm der Probe berechnet.

A. 3. Für die Bestimmung der gesamten Alkalität (A_t) erhitzt man die vereinigten wäßrigen Auszüge zum Sieden, um das Kohlendioxyd auszutreiben, und titriert nochmals auf Farbumschlag. Man erhält somit die Summe der Alkalität der Seifen (A_s) und der Carbonate (A_c).

$$A_t = A_s + A_c.$$

Somit gilt

$$\% \text{ Natriumcarbonat} = \frac{(1)}{(10)} \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ KOH}} \cdot (A_t - A_s) = 0,09447 \cdot (A_t - A_s).$$

B. 1. Wenn nur Acetate vorhanden sind, bestimmt man die Alkalimenge, die den freien Fettsäuren entspricht (A_f), durch Auflösen von 5–10 *g* der Probe in 100 *ccm* neutralem Alkohol, gegebenenfalls unter Erwärmen, und Titration der Lösung mit 0,5 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Das Ergebnis wird auf *mg* Kaliumhydroxyd je *g* der Probe berechnet.

B. 2. Gemeinsame Bestimmung der Alkalität der Seifen (A_s) und der freien Fettsäuren (A_f). 5 *g* der Probe werden in einer Lösung von 25 *g* Natriumchlorid in 100 *ccm* Wasser zur Lösung gebracht; dazu gibt man 5 Tropfen 0,1%ige Methylorangelösung und 60 *ccm* Äther zu, säuert mit 0,5 n-Schwefelsäure (2 *ccm* Überschuß) an und verfährt wie unter A. 2. beschrieben. Man erhält daraufhin $A_s + A_f$; nach Subtraktion von A_f hat man A_s .

B. 3. Für die Bestimmung der Gesamtalkalität (A_t) löst man 5 *g* der Probe in etwa 10 *g* Ölsäure auf, erhitzt das Ganze 30 Minuten lang auf 123–125°, gibt nach Abkühlen 50 *ccm* Wasser und 5 Tropfen Methylorangelösung zu, titriert mit 0,5 n-Schwefelsäure und fügt weitere 2 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure als Überschuß zu.

Die Lösung wird nun mit Natriumchlorid gesättigt und 4mal mit je 75 *ccm* Äther ausgeschüttelt; die wäßrige Lösung titriert man mit weiterer Schwefelsäure aus.

Es gilt sodann

$$A_t = A_s + A_h.$$

(A_h = Alkalität des Acetats.)

Der Gehalt an Natriumacetat ergibt sich sodann nach der Gleichung

$$\% \text{ Natriumacetat} = \frac{(1)}{(10)} \frac{\text{NaAc}}{\text{KOH}} (A_t - A_s) = 0,1462 (A_t - A_s).$$

C. 1. Beigleichzeitiger Anwesenheit von Natriumcarbonat und von Natriumacetat verfährt man zwecks Bestimmung der

Seifenalkalität (A_s) wie unter A. 2. angegeben. Die wäßrige Lösung wird für die nachfolgend beschriebene Untersuchung zurückgestellt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß in Gegenwart von Carbonaten keine freien Fettsäuren möglich sind. Das Ergebnis stellt somit die der gesamten Seife entsprechende Alkalität (A_s) dar.

C. 2. Zur Bestimmung der Seifen- (A_s) + Carbonatalkalität (A_c) wird die wäßrige Lösung von C. 1. nach Aufsetzen eines Luftkühlers zum Sieden erhitzt, um das Kohlendioxyd auszutreiben, und nach Ausspülen des Kühlers gegen Phenolphthalein autitriert ($A_s + A_c$). Daraus läßt sich die Carbonatalkalität A_c als Differenz von $(A_s + A_c) - A_s$ errechnen.

$$\% \text{ Natriumcarbonat} = \frac{(1)}{(10)} \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ KOH}} A_c = 0,09447 \cdot A_c.$$

C. 3. Die Gesamtalkalität (A_t) wird, wie unter B. 3. beschrieben, bestimmt.

$$A_t = (A_s + A_c) + A_h.$$

Die Berechnung des Acetatgehaltes erfolgt nunmehr nach der Gleichung

$$\% \text{ Natriumacetat} = \frac{(1)}{(10)} \frac{\text{NaAc}}{\text{KOH}} (A_h) = 0,1462 A_h.$$

Die Genauigkeit dieser neuen Analysenvorschriften ist aus der nachfolgenden Zahlentafel zu ersehen.

	Probe A mg KOH/g		Probe B mg KOH/g		Probe C mg KOH/g	
	Theor.	Gef.	Theor.	Gef.	Theor.	Gef.
Alkalität, entspr. den freien Fettsäuren (A_f)	0,00	0,00	4,4	4,5	0,00	0,00
Seifenalkalität (A_s) . . .	33,4	34,0	29,0	28,4	33,4	34,2
Gesamtalkalität (A_t) . .	59,8	59,2	49,6	49,9	56,9	56,9
$A_s + A_c$	—	—	—	—	46,6	45,9
	%	%	%	%	%	%
Natriumcarbonat	2,49	2,38	—	—	1,25	1,11
Natriumacetat	—	—	3,01	3,14	1,51	1,61

Eine neue direkte gravimetrische Methode zur Bestimmung des Gehaltes von sulfonierten Ölen und anderen Produkten an Schwefelsäureanhydrid hat R. Hart¹⁾ kürzlich angegeben.

Man gibt 10 g der zu untersuchenden Probe in einen 250 ccm fassenden Schütteltrichter, der bereits 50 ccm einer 25%igen Natriumchloridlösung enthält, fügt 5 Tropfen einer 0,1%igen Methylorangelösung und 75 bis 100 ccm Äther zu und säuert das Ganze mit n-Schwefelsäure an, bis die untere Schicht eine deutliche Bläufärbung angenommen hat. Nunmehr gibt man festes Natriumchlorid zu, dessen Menge ein Drittel der

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 413 (1933).

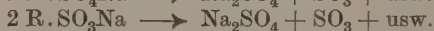
zugegebenen Säure entspricht, und schüttelt das Ganze kräftig, bis das Salz in Lösung gegangen ist.

Nach Trennung der beiden Schichten wird die ätherische Schicht mit 25 ccm weiterer Salzlösung ausgeschüttelt; die vereinigten Salzlösungen werden nun mehrmals mit je 20 ccm Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden anschließend 3–5 Minuten lang bei 50° mit 10 ccm einer 25%igen Natriumsulfatlösung ausgeschüttelt. Nach Abkühlen des Äthers auf 15° wird dieser in ein 250 ccm fassendes Becherglas filtriert, das Filter gut ausgewaschen, der Äther 15 Minuten lang in Eiswasser gekühlt, wieder auf 25° angewärmt und nochmals filtriert. Der Äther wird bis auf ein Restvolumen von 20 ccm abdestilliert, dieses in einen austarierten 50 ccm-Tiegel (hohe Form) übergeführt, der Äther durch Einstellen des Tiegels in ein mit warmem Wasser gefülltes Becherglas abgedampft und das Öl durch nachfolgendes Ausglühen des Tiegels verdampft. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Perhydrol angefeuchtet, bis zur Gewichtskonstanz gegläht und als Na_2SO_4 berechnet.

In Gegenwart von Ammoniak löst man zunächst 10 g der Probe in 80 ccm Wasser auf, gibt 10 ccm 0,5 n-Natronlauge zu und kocht die Lösung bis zum vollständigen Vertreiben des Ammoniaks (Prüfung des Dampfes mit Lackmuspapier). Nach Abkühlen führt man die Lösung in einen Scheidetrichter über, gibt 33 g festes Natriumchlorid zu und verfährt im übrigen wie oben angegeben.

Bei Emulsionen wird die Probe zu 50 ccm Wasser, 100 ccm Äther und genügend festem Natriumchlorid gegeben und das Ganze kräftig geschüttelt. Der weitere Analysengang ist der gleiche wie oben angegeben. Wenn sich Emulsionen bilden, werden diese durch Zugabe von 1 ccm Alkohol gebrochen.

Gemäß den Formulierungen:



erhält man bei dieser neuen Methode genau die Hälfte des im Öl enthaltenen gebundenen Schwefeltrioxyds als Natriumsulfat.

H. Brückner.

Motorkraftstoffe. Eingehende Untersuchungen über das Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration und die Möglichkeit der quantitativen Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen auf diesem Wege haben E. Wendehorst und E. Knoche¹⁾ veröffentlicht.

Die Ermittlung des prozentualen Anteils eines Kraftstoffes an Olefinen, Aromaten, Naphthenen und Paraffinen hat erhebliche Schwierigkeiten, da der Verlauf der Reaktionen beim Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure noch nicht vollkommen feststeht. Um diesem Übelstand abzuhelpen, wurden systematische Untersuchungen über die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Konzentration auf die einzelnen Gruppen

¹⁾ Angew. Chem. 47, 152 (1934).

von Kohlenwasserstoffen durchgeführt. Daraus ergeben sich für die Analyse von Kraftstoffen folgende Möglichkeiten:

I. Motorbenzin und Motorenbenzol. 100 *ccm* des Kraftstoffes werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem dreifachen Volumen Schwefelsäuremonohydrat geschüttelt, wobei zur Vereinfachung der Analyse, wenn weniger als 10% Naphthene vorhanden sind, ein entsprechendes Volumen reines Cyclohexan vorher zugegeben wird. Die Differenz gegen das Ausgangsvolumen ergibt die Summe der aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffe.

II. Gemische von Benzin und Benzol. Da bei höherem Benzolgehalt infolge seines lösungsvermittelnden Einflusses auf Benzin-kohlenwasserstoffe eine größere Absorption durch die Säure eintritt, als dem wahren Benzolgehalt entspricht, ist zuvor unter Verwendung reiner Ausgangsgemische bekannter Zusammensetzung eine Korrekturkurve aufzustellen, die es ermöglicht, aus der Analyse beliebiger Benzin-Benzolgemische für jeden gefundenen Wert die wirkliche Zusammensetzung abzulesen.

Für die Bestimmung der Olefinkohlenwasserstoffe wird eine weitere Probe des Brennstoffs mit dem doppelten Volumen 85%iger Schwefelsäure 30 Minuten lang ausgeschüttelt.

III. Gemische unbekannter Zusammensetzung. In diesem Fall bestimmt man zunächst nach der Methode von E. H. Riesenfeld und G. Bandte den Endsiedepunkt, verfährt weiter, wie unter I angegeben und destilliert daraufhin das von dem Säureteer befreite Volumen nochmals bis zum gleichen Punkt, worauf das Destillat gemessen wird; die Bestimmung der Naphthene im Destillat erfolgt mittels des Anilinpunktes¹⁾.

Eine Alkoholbeimischung zu Kraftstoff beeinflusst die Ergebnisse bei Verwendung von Schwefelsäuremonohydrat nicht. Wenn dagegen gleichzeitig Olefine vorhanden sind, muß der Alkohol vorher mit Wasser ausgeschüttelt werden.

Eine Arbeit über die Möglichkeit der Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in Crackbenzin haben S. S. Nametkin und E. A. Robinson²⁾ kürzlich mitgeteilt. Es zeigte sich, daß bei einem Gehalt des Produktes von etwa 20% Olefinen und 8–10% aromatischen Kohlenwasserstoffen deren restlose Entfernung mittels konz. Schwefelsäure recht schwierig ist und ungenaue Ergebnisse erhalten werden. Zur Bestimmung der Olefinkohlenwasserstoffe ist die von S. Nametkin und L. Abakumovskij³⁾ angegebene Methode der Sauerstoffzahl die vorteilhafteste. Ihrer allgemeinen Anwendung stehen jedoch Schwierigkeiten der Herstellung des benötigten Benzoperoxyds entgegen. Für die Bestimmung der Jodzahl hat sich die Methode von B. M. Margosches⁴⁾ als zuverlässig gezeigt, wobei zweckmäßig Alkohol oder ein Gemisch von Äther

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 100, 239 (1935). — ²⁾ Petrol.-Ind. (russ.) 24, 184, 230 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2528 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. 80, 78 (1930). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. 72, 64 (1927).

und Aceton als Lösungsmittel angewendet und ein Jodüberschuß von etwa 20% zugegeben wird. Die Konzentration der Jodlösung soll dabei etwa 0,2 n sein und die Einwirkungsdauer etwa 5 Minuten betragen.

Nach Untersuchungen von M. J. Herbrich¹⁾ liegen die Entmischungspunkte für Kohlenwasserstoff-Alkoholgemische in Abhängigkeit von der Temperatur bei steigendem Wassergehalt des Gemisches auf einer Geraden, wobei verschiedene Kohlenwasserstoffe parallele Geraden ergeben, während deren Neigung sich nur mit dem Mischungsverhältnis verändert. Darauf wird eine einfache Schnellmethode zur Bestimmung der kritischen Wassermenge bei 0° begründet.

Die Frage der Färbung von Kraftstoffen haben G. Egloff, J. C. Morrell und P. Truesdell²⁾ kürzlich behandelt. Von den in den Vereinigten Staaten verkauften Kraftstoffen werden bereits mehr als 25% künstlich gefärbt. Dies erfolgt zunächst einmal durch Zufügen von blauen Farbstoffen, um den gelben oder sogar bräunlichen Ton von Crackbenzin zu verdecken. Es gelingt so, ursprünglich gelb gefärbte Produkte wieder praktisch wasserhell zu machen. Fernerhin wird ein großer Teil der Kraftstoffe rot, blau und grün angefärbt, wobei der Farbstoff zumeist in einer benzolischen Lösung zugefügt wird. Der Hauptzweck ist hierbei vor allem, Raffinationskosten zu sparen und die Raffinationsverluste zu vermindern, da die gelb gefärbten Olefine klopffeste Kraftstoffe darstellen.

Den Einfluß der Temperatur auf die Bestimmung des Harzgehaltes in Benzinien haben O. C. Bridgeman und J. C. Molitor³⁾ nachgeprüft. Untersuchungen in dem Bureau of Standards über die harzbildenden Eigenschaften von Benzinien haben folgendes ergeben: Der relative Harzgehalt von zwei beliebigen Benzinien ist, ungeachtet des verdampften Volumens, so lange der gleiche, als die gleichen Volumina bei derselben Temperatur verdampft werden. Ferner ist der relative Harzgehalt von zwei beliebigen Benzinien, ungeachtet der Badtemperatur, der gleiche, so lange dieselbe Badtemperatur in den beiden Fällen verwendet und das gleiche Volumen verdampft wird. Daraus ergibt sich, daß man eine Luftblasemethode zur Bestimmung des Harzgehaltes in Benzinien anwenden kann, bei der irgendein bestimmtes Volumen bei einer festgelegten Temperatur verdampft werden soll. Man erhält jedoch für den Harzgehalt nur relative Werte. Einzelheiten über die Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Bestimmung unerwünschter harzartiger Bestandteile in Benzinien haben T. H. Rogers und V. Voorhees⁴⁾ eine Methode vorgeschlagen, bei der die Alterung des Benzins in einer Bombe unter Sauerstoffdruck erfolgt. Dieses Verfahren soll gegenüber anderen Alterungsmethoden erhebliche Vorteile aufweisen.

¹⁾ Ann. Office nat. Combustibles liquides 8, 1113 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1593 (1934). — ²⁾ Petroleum Times 25, 465 (1931); durch Chem. Zentrbl. 100, I, 3419 (1931). — ³⁾ S. A. E. Journ. 33, 283 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2489 (1933). — ⁴⁾ Oil Gas Journ. 32, Nr. 11, 13, 28 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2487 (1933).

Bei der vergleichenden Prüfung der Wirksamkeit der verschiedenen Antioxydationsmittel erwies sich das Monobenzyl-p-aminophenol bei einer Konzentration von 0,005% als am besten geeignet, indem die Induktionsperiode wesentlich erhöht wird und das Benzin sehr farbbeständig bleibt.

Eine Abänderung der A.S.T.M.-Lampenmethode¹⁾ zur Bestimmung des Schwefelgehaltes in Benzin oder Gasolin hat kürzlich H. O. Ervin²⁾ beschrieben. Bei dem neuen Gerät ragt das den Docht führende Glasrohr weiter aus dem Kölbchen heraus, ferner wird über dessen oberes Ende ein zweites eng anpassendes Glasrohr überschoben. Durch Hoch- oder Tiefschieben des äußeren Glasrohrs läßt sich die Flammenhöhe leicht auf die gewünschte Höhe einstellen.

Bei einer ähnlichen Ausführungsform nach E. R. Gillis³⁾ dienen als Dochthalter ebenfalls zwei Glasrohre, von denen das innere eng an der Innenwandung des äußeren anliegt. Bei diesem Gerät ragen jedoch beide Rohre durch den Korkstopfen der Lampe hindurch, wobei das innere Rohr noch tiefer in die Lampe hineinragt. Am unteren Ende des inneren Rohrs ist ein Draht ($\varnothing$ 0,5 mm) angebracht, der zwischen dem Stopfen und der Innenwandung der Lampe herausgeführt wird. Durch Anziehen des Drahts kann die Flamme vergrößert werden. Mittels dieses verbesserten Gerätes wurden bei Schwefelbestimmungen in Benzin durchweg etwas höhere Werte erhalten als bei Verwendung der üblichen A.S.T.M.-Lampe.

Aus der Analyse der Auspuffabgase eines Benzinmotors läßt sich nach Untersuchungen von C. C. Minter⁴⁾ der Kohlenstoffgehalt des verwendeten Brennstoffs indirekt berechnen. Der bei theoretischer Verbrennung im Abgas enthaltene Kohlensäuregehalt ist proportional dem Kohlenstoffgehalt des Benzins. Dieser läßt sich daher unter Berücksichtigung des Luftüberschusses rechnerisch ermitteln. Ferner wurde experimentell festgestellt, daß bei Luftüberschuß die Wärmeleitfähigkeit der Auspuffgase mit diesem linear ansteigt, bei Brennstoffüberschuß dagegen linear abfällt. Die Messung der thermischen Leitfähigkeit erfolgt in einer Leitzelle unter Vergleich mit Luft. Einzelheiten über das anzuwendende Schaltschema und die Genauigkeit der erhaltenen Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Messungen der in Explosionsmotoren auftretenden Flammentemperaturen hat A. Dongescu⁵⁾ durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden in den Cylinder zwei Schaugläser druckfest eingebaut. Zwecks Verbesserung der Erkennung der Flamme wurde dem Treibstoff etwas Natriumäthylat zugegeben. Die Beobachtung erfolgte spektroskopisch durch das vordere Schauglas; hinter dem zweiten wurde eine Wolframfadenlampe angebracht und deren Lichtstärke gesteigert, bis die Natriumlinien gerade zum Verschwinden gebracht

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 85, 236 (1931); 91, 460 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 225 (1934). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 421 (1933). — ⁴⁾ Nat. Petrol. News 25, Nr. 26, 33 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3793 (1933). — ⁵⁾ Compt. rend. 197, 298 (1933).

wurden. Es wurden mit Leichtbenzin auf diesem Wege bei Voll-Last Flammentemperaturen bis zu 2250° C gemessen, mit abnehmender Tourenzahl fielen diese bis auf 1600° ab. H. Brückner.

Mineralfarben. Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Pigmenten und ähnlichen Pulvern hat E. J. Dunn jun.¹⁾ eine Schnellmethode folgender Art beschrieben. Man reibt eine abgewogene Probe in einer Reibschale mit 1 g arabischem Gummi und etwas Wasser zu einer Paste an und verdünnt das Ganze mit Wasser zu einem homogenen Gemisch. Dieses wird in eine zuvor mit einer Lösung von arabischem Gummi gewogene Meßflasche übergeführt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und nach Entfernung der Luftblasen unter Beobachtung der Temperatur gewogen. Für die Berechnung des spezifischen Gewichtes gilt die Formel:

$$s = \frac{P + s}{[(P + k) - F]}$$

Darin bedeuten P die Gewichtsmenge Pigment, S das spezifische Gewicht der Gummilösung, F das Gewicht des Meßgefäßes einschl. Pigment und Gummilösung und k das Gewicht des Meßgefäßes mit der reinen Gummilösung. Als Benetzungsmittel können an Stelle von Gummi arabicum auch andere Stoffe verwendet werden.

Bei Konsistenzmessungen streichbarer Anstrichfarben hat W. Droste²⁾ mit Hilfe eines Capillarplastometers festgestellt, daß für weiße Anstrichfarben mit genügender Genauigkeit die Maxwell-Binghamsche Gleichung

$$dv/dr = 1/\mu (F - f)$$

gilt. In dieser bedeuten v die Fließgeschwindigkeit, r den Abstand zweier paralleler Flächen, μ den Beweglichkeitskoeffizienten, F die Schwerkraft und f die Fließfestigkeit.

Als streichfähig werden Farben bezeichnet, deren Fließfestigkeit zwischen 400 und 1400 Dyn/qcm und deren reziproke Beweglichkeit zwischen 3,5 und 4 cm⁻¹ g sec⁻¹ liegen.

Die dispersometrische Analyse hat R. Salvadori³⁾ für die Untersuchung von Lackfarben herangezogen. Wenn zu einer inerten Flüssigkeit, in der sich ein feinstgemahlenes Pulver im Sedimentationsgleichgewicht befindet, ein dritter Stoff zugefügt wird, der sich mit dem Pulver mischt und in der Flüssigkeit löslich ist, so erhält man eine Kontraktion des Sedimentvolumens, deren Höhe von chemischen und physikalischen Eigenschaften des suspendierten Pulvers und ferner von der Art und Menge der dritten Substanz abhängig ist. Es wird daher die Einführung des Begriffes „Schichtvolumen“ vorgeschlagen, d. h. das von der Gewichtseinheit eines bestimmten Stoffes in einer bestimmten Flüssigkeit eingenommene Volumen. Als suspendierter Stoff wurden feinstgemahlener

¹⁾ Americ. Paint Journ. 16, Nr. 38, 13 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 2374 (1932). — ²⁾ Farben-Ztg. 37, 619, 655, 694 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 2774 (1932). — ³⁾ Giorn. chim. ind. appl. 13, 515 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 2774 (1932).

Schiefer, Titanweiß, Zinkweiß, Bleiglätte usw., als Flüssigkeit Trichloräthylen und als dritter Stoff gekochtes Leinöl, Vaselineöl und Olivenöl für die Durchführung der Versuche verwendet. Die Ergebnisse machten es wahrscheinlich, daß man aus dem Schichtvolumen Schlüsse nicht nur auf die Feinheit und die Art des Pigments, sondern auch auf Verfälschungen des verwendeten Öles ziehen kann.

Für die Analyse von Druckfarben hat R. Beuerle¹⁾ mit Recht darauf hingewiesen, daß die chemische Analyse einer Druckfarbe allein keinen Maßstab für ihre Eignung ergibt. Alle Versuche, das Problem von dieser Seite aus zu lösen, müssen vielmehr einseitig bleiben. Erst wenn es möglich ist, sämtliche Faktoren, wie Papier, Temperatur, Druckgeschwindigkeit, Konsistenz der Farbe, Zügigkeit, Klebkraft usw. nach brauchbaren Methoden zu erfassen, kann man ein einwandfreies Urteil über die Eignung einer Druckfarbe abgeben. H. Brückner.

Zement. Die Korngrößenverteilung und die spezifische Oberfläche von Portlandzement kann man nach einer Methode von L. A. Wagner²⁾ dadurch ermitteln, daß man die Trübung einer entsprechenden Zementsuspension mittels einer Photozelle bestimmt, wobei der Galvanometeraussschlag ein Maß der Trübung darstellt. Die Art der Korngrößenverteilung ermittelt man nachfolgend durch Beobachtung der Änderung der Trübung beim allmählichen Absetzen der Teilchen der Suspension.

Für die Bestimmung der Lösungswärme abbindender Zemente haben S. C. Pierce und H. Mc C. Larmour³⁾ ein rotierendes Dewarsches Gefäß verwendet. In diesem behandelt man 1–2 g der Substanz mit 10%iger Salzsäure. Die Temperaturänderung der Probe wird messend verfolgt. Der ungelöste Rückstand wird abfiltriert, gegläht und zurückgewogen.

Die Hydratationswärme für einen Zement, bestehend aus 7,6% 4 CaO. Al₂O₃. Fe₂O₃, 9,6% 3 CaO. Al₂O₃, 21,5% 2 CaO. SiO₂ und 51,5% 3 CaO. SiO₂ wurde nach 1, 3, 7 und 28 Tagen zu 32, 56, 75 und 86 cal/g ermittelt. Die Bestimmung der Volumenänderung beim Abbinden eines Zementes wurde dilatometrisch mit Proben von 2000 ccm durchgeführt. Das Material befand sich dabei in einem allseitig dicht verschlossenen Gummisack, der wiederum in einem cylindrischen, mit einer kalibrierten Glascapillare versehenen Metallgefäß ruhte; als Absperreflüssigkeit des Dilatometers diente Wasser.

Bei einer Nachprüfung der Methode von Dunagan⁴⁾ für die Bestimmung des spezifischen Gewichts von Zement, Füll- und Zuschlagstoffen haben H. R. Nettles und J. M. Holme⁵⁾ festgestellt, daß die damit erzielten Versuchsergebnisse sehr stark von den

¹⁾ Chem. Ztg. **56**, 669 (1932). — ²⁾ Proc. Americ. Soc. Test. Mater. **33**, II, 553 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2182 (1934). — ³⁾ Eng. News-Rec. **112**, 114 (1934). — ⁴⁾ Proc. Americ. Soc. Test. Mater. **31**, I, 362 (1931). — ⁵⁾ Proc. Americ. Soc. Test. Mater. **33**, I, 297 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2814 (1934).

Versuchsbedingungen, insbesondere der Rühr- und Immersionszeit, abhängen.

Für die Alkalibestimmung in Normenzementen hat W. Marschner¹⁾ die von Finkener und Michaelis entwickelte Methode mit folgenden Abänderungen empfohlen.

2 g Zement werden in verdünnter Salzsäure gelöst; darauf scheidet man die Kieselsäure ab und verdampft die Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird wiederum mit Salzsäure gelöst und die Sulfate werden mit Bariumchlorid ausgefällt. Das erhaltene Filtrat wird abgedampft und mit Baritwasser bis zur Rotfärbung von Phenolphthalein versetzt. Nach nochmaligem Abdampfen nimmt man den Rückstand mit heißem Wasser auf, filtriert und bestimmt nunmehr im Filtrat den Alkaligehalt nach den üblichen Verfahren.

Bei der Bestimmung des Gehalts an freiem Kalk in Portlandzement ist dieser nach einem Vorschlag von G. E. Bessey²⁾ zweckmäßig getrennt als Calciumoxyd und als Calciumhydroxyd zu bestimmen.

Neben dem Gesamtgehalt an freiem Kalk läßt sich mit einiger Genauigkeit ferner der Gehalt an Calciumhydroxyd bestimmen, so daß man als Differenz das Calciumoxyd erhält. Diese Methode hat folgendes zur Grundlage: Der Wassergehalt von frischem Zement liegt als Hydratwasser von Calciumhydroxyd und als Hydratwasser von Gips und den eigentlichen Zementverbindungen vor. Sämtlicher Wassergehalt, außer dem des Calciumhydroxyds, wird bereits unterhalb 350° abgegeben, der des letzteren dagegen erst zwischen 350 und 550°.

Das Verhältnis der Wasserabgabe bei 550° und bei 350° schwankt bei den einzelnen Zementen zwischen 1,07 und 1,12 und besitzt einen Mittelwert von 1,09. Der Fehler dieser Methode unter Annahme des Mittelwertes 1,09 beträgt $\pm 0,5\%$ CaO. Die Analysenergebnisse zahlreicher Zemente sind in der Originalarbeit aufgeführt.

Diese von G. E. Bessey erstmalig vorgeschlagene Methode hat C. Vittori³⁾ für die Bestimmung des in Traßmörteln und erhärteten Puzzolanmörteln enthaltenen Calciumhydroxyds kritisch nachgeprüft. Nach den Angaben des Verfassers werden insbesondere sehr geringe Unterschiede im Calciumhydroxydgehalt angezeigt.

Für die Bestimmung des im Portlandzement enthaltenen Sulfidschwefels hat D. I. Watson⁴⁾ folgende Methode beschrieben: In einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben werden 5 g des feinpulverisierten Zementes mit Wasser aufgeschlämmt und mit 10 ccm einer 10%igen Zinnchlorürlösung versetzt. Daraufhin schließt man an das Ende des Kühlers zwei nacheinander geschaltete Waschflaschen an, in die jeweils 10 ccm einer ammoniakalischen Cadmiumchloridlösung ein-

¹⁾ Zement **20**, 466 (1931); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2579 (1933). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **52**, 219 T (1933). — ³⁾ Annali Chim. Appl. **23**, 88 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 4015 (1933). — ⁴⁾ Cemento **5**, 389 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1098 (1934).

gefüllt werden. Die Herstellung der letzteren erfolgt durch Auflösen von 20 g Cadmiumchlorid in einem Gemisch von 100 ccm konz. Ammoniak und 1 l Wasser. Die vorgelegte Lösung wird mit je 40 ccm Wasser verdünnt. Nunmehr wird die gesamte Apparatur mit Wasserstoff ausgespült, dann läßt man durch einen Tropftrichter bei weiterem Durchleiten von Wasserstoff ein Gemisch von 50 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Wasser in den Kolben einfließen, wobei allmählich der Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt wird. Das in den Vorlagen gebildete Cadmiumsulfid wird abfiltriert, das Filter nebst dem Niederschlag in einen Erlenmeyerkolben gegeben, in dem 10 ccm Wasser, 10 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm 0,1 n-Jodlösung enthalten sind. Nun wird 1 Minute geschüttelt und dann der Jodüberschuß mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator zurücktitriert.

Ein Gesamtverfahren zur Bestimmung von Zuschlägen in Portlandzementen haben P. N. Grigorjeff und S. E. Chaikina¹⁾ angegeben. Die Bestimmung der Zuschläge erfolgt unter Zugrundelegung eines Calciumoxydgehaltes in reinem Zement von 65%. Einzelheiten für die Durchführung des Nachweises von Sand, Traß, Diatomit usw. sind in der Originalarbeit einzusehen.

Eine genaue Ausführungsvorschrift für die Analyse von Trassen hat W. Wittekindt²⁾ angegeben und fernerhin 16 vollständige Analysenergebnisse von Trassen und Tuffen verschiedener Herkunft mitgeteilt. Einzelheiten in der Originalarbeit. H. Brückner.

Für die Bestimmung geringer Calciumcarbidmengen in Schlacken hat A. Alexandrow³⁾ eine Methode vorgeschlagen, die auf folgendem Prinzip beruht: Eine abgewogene Schlackenprobe wird mit einer 10%igen Bleinitratlösung versetzt und das dabei gebildete Acetylen alsdann durch eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet. Durch Bestimmung des Kupfergehaltes in dem gebildeten Kupferacetylid-Niederschlag kann man den Calciumcarbidgehalt der Schlacke errechnen. Die Genauigkeit der Methode soll für technische Analysen befriedigend sein. H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Ätherische Öle. Für den Nachweis von Petroleum in ätherischen Ölen kann man nach einem Vorschlag von J. Zimmermann⁴⁾ wie folgt arbeiten: 25 ccm des zu untersuchenden Öls werden im Vakuum bei 24–28 mm bis zu einem Destillationsvolumen von 1 ccm erwärmt, das Destillat wird in einem Scheidetrichter mit 2–3 ccm Schwefelsäure durchgeschüttelt und das Ganze stehengelassen, worauf sich im Verlauf $\frac{1}{2}$ Stunde das Petroleum als eine durchsichtige Schicht

¹⁾ Tonind.-Ztg. 57, 38, 62 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 2453 (1933). — ²⁾ Zement 22, 167, 178 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3482 (1933). — ³⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 5, 843 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3601 (1933). — ⁴⁾ Chem. Weekbl. 31, 132 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2837 (1934).

oben abscheidet. Nach Abtrennung der Schwefelsäure wiederholt man das Ausschütteln, bis die Säure sich nur noch schwach gelb färbt. Für das Petroleum ist daraufhin ein Brechungsindex von 1,42—1,45 charakteristisch. Bei Ölen, die nur sehr wenig Petroleum enthalten, verwendet man zunächst 100 *ccm*, destilliert von diesen einen Vorlauf von etwa 25 *ccm* ab und prüft dieses letztere Destillat daraufhin in der eben angegebenen Weise. Bei Ölen, deren Siedetemperatur der Hauptfraktion bei einem Absolutdruck von 24—28 *mm* bereits unterhalb 10° liegt, destilliert man zunächst die Hauptfraktion und daraufhin die von 10—15° siedende Fraktion ab. Hierauf wird der Rest abdestilliert, bis nunmehr nur noch Verharzungsprodukte übrigbleiben, und das letzte Destillat durch Ausschütteln mit Schwefelsäure auf etwaigen Petroleumgehalt untersucht. Diese Abänderung der Methode ist vor allem bei der Prüfung von Pinen und Cineol anzuwenden.

Für die Bestimmung der Pseudo-Jodzahl von ätherischen Ölen hat R. Huerre¹⁾ folgende Methode vorgeschlagen: Man löst 0,2 *g* Öl in 20 *ccm* Chloroform auf, gibt hierzu 30 *ccm* 10%ige alkoholische Jodlösung, läßt das Ganze 2 Stunden lang im Dunkeln stehen, setzt 20 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert daraufhin das ausgeschiedene Jod zuerst mit *n*-, dann mit 0,1 *n*-Natriumthiosulfatlösung. Durch Multiplikation der vom Öl verbrauchten Jodmenge mit 500 erhält man die Pseudo-Jodzahl.

Im einzelnen wurden folgende Pseudo-Jodzahlen ermittelt:

Campher	0,0	Rosmarinöl	76,20
Methylsalicylat	0,0	Rainfarnöl	88,90
Phenol	0,0	Kiefernadelöl	95,25
Menthol	0,0	Salbeiöl	95,25
Eucalyptol	29,15	Baldrianöl	97,25
Cedren (aus dem äther. Öl von <i>Juniperus virginiana</i>)	39,60	Nelkenöl	114,30
Thymen	63,50	Kadeöl	119,0
Linalylacetat	114,30	Sadebaumöl	127,0
Eugenol	120,65	Thymianöl	136,5
Anethol	171,45	Atlascedernöl	146,05
Thymol	190,50	Niaouliöl	146,25
Citral	206,35	Badianaöl	152,4
Pinen (aus franz. Terpentinöl)	238,0	Anisöl	158,75
Geraniol	241,30	Sandelholzöl	158,75
Limonen (aus Citronenöl) . .	309,0	Geraniumöl	171,45
Bittermandelöl	0,0	Spiköl	177,8
Rautenöl	0,0	Lavendelöl	196,85
Wintergrünöl	12,70	Lemongrasöl (ostind.) . . .	196,85
Virgin. Cedernöl	40,65	Rosenöl	215,9
Ceylonzimtöl	50,80	Petitgrainöl	234,95
Pfefferminzöl (Mitcham) . .	50,80	Terpentinöl (franz.) . . .	254
„ (japan.)	63,50	Neroliöl	266,7
„ (franz.)	69,85	Cedratöl	298,45
„ (amerik.)	82,55	Portugalöl	330,2
Senföl	69,85	Citronenöl	330,2

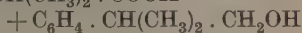
¹⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [8] 18, 381 (1933); durch Chem. Zentrbl 105, I, 962 (1934).

Für die Bestimmung höherer Alkohole in ätherischen Ölen durch Formylierung hat R. E. Meyer¹⁾ folgende Formel entwickelt:

$$\% \text{ Alkokol im ursprünglichen Öl} = \frac{(100 \cdot C_{10}H_{18}O)}{(1000 \cdot KOH/EZ. - 28)}$$

Für jeden Wert der in formylierten Ölen gefundenen Esterzahl EZ. wurde der zugehörige Prozentgehalt an Alkohol ($C_{10}H_{18}O$) im ursprünglichen Öl berechnet und die Ergebnisse wurden tabellenförmig zusammengestellt. Für die Umrechnung auf Alkohole der Formel $C_{10}H_{20}O$ ist die EZ. mit 1,0131 ($\log = 00566$), für Alkohole $C_{15}H_{24}O$ mit 1,4286 ($\log = 15490$), für Alkohole $C_{15}H_{26}O$ mit 1,4417 ($\log = 15882$) zu multiplizieren.

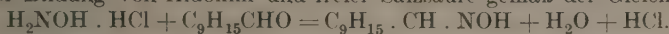
Über die Analyse von Kümmelöl haben kürzlich S. Sabetay und Denise Sontag²⁾ berichtet. Dessen Zusammensetzung ist etwa folgende: Cuminaldehyd (35–42%), p-Cymol und Terpene sowie Spuren eines hydrierten Cuminaldehyds und von Cuminalkohol. Den Geruchsträger bildet der Cuminaldehyd, dessen quantitative Bestimmung daher die wichtigste Grundlage für die Beurteilung des Öls darstellt. Hierfür wurde eine Methode ausgearbeitet, die auf der Cannizzaroschen Umlagerung des Aldehyds in Carbonsäure und Alkohol gemäß der Gleichung



+ $C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$ beruht, so daß 1 Mol Cuminaldehyd 1,00 ccm 0,5 n-Kaliumhydroxydlösung verbraucht.

Zu diesem Zweck versetzt man in einem Erlenmeyerkolben 2–4 g des Kümmelöls mit 25 ccm einer 0,5 n-Lösung von KOH in Benzylalkohol, verschließt den Kolben mit einem Lufterkühler und erhitzt 2½ Stunden lang auf einem Sandbad zum schwachen Sieden. Während dieser Zeit führt man ferner eine Blindbestimmung durch Erhitzen der reinen Lauge aus. Darauf verdünnt man die Lösung mit 50 ccm Wasser und titriert den Alkaliüberschuß bei beiden Bestimmungen mit 0,5 n-Schwefelsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Fehlergrenze dieser Schnellmethode soll 1–2% nicht überschreiten.

Für die Bestimmung des Citralgehaltes in Citronenöl hat Ch. Lagneau³⁾ auf die nachfolgend mitgeteilte, vom Unterausschuß für ätherische Öle des Standing Committee on uniformity of analytical methods ausgearbeitete Methode hingewiesen. Diese beruht auf der Umsetzung des Citraldehyds mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Aldoxim und freier Salzsäure gemäß der Gleichung:



Zu diesem Zweck wägt man in ein Reagensglas von 150 mm Höhe und 25 mm Durchmesser etwa 10 g Citronenöl ein und gibt dazu 7 ccm einer 0,5 n-Hydroxylaminchlorhydratlösung sowie 1 Tropfen Methylorangelösung als Indikator. Nach kräftigem Umschütteln wird mit alkoholischer 0,5 n-Kaliumhydroxydlösung bis zur Gelbfärbung des Indikators titriert. Durch nochmaliges Schütteln wird auf eine voll-

¹⁾ Deutsche Parfüm. Ztg. 19, 171 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2335 (1933). — ²⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 15, 251 (1933). — ³⁾ Ann. falsific. 26, 87 (1933).

ständige Umsetzung des Citraldehyds geprüft. Der Citralgehalt des Öls ergibt sich aus der Gleichung:

$$\% \text{ Citralgehalt} = \frac{n \cdot 1,008 \cdot 0,076 \cdot 100}{p},$$

darin bedeutet n den Verbrauch an alkoholischer 0,5 n -Kalilauge in ccm , p die Einwage und 1,008 einen Korrektionsfaktor infolge der Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung.

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden für algerisches Geraniumöl haben A. Sabatié und B. Angla¹⁾ zusammengestellt. Bei der Untersuchung von mehr als 100 Proben reinsten frischen Geraniumöls wurden dabei folgende Grenzwerte erhalten: D_4^{15} 0,8900—0,9015, Refraktionsindex N_D^{20} 1,4634 bis 1,4704, Refraktionsindex des acetylierten Öls N_D^{20} 1,4593—1,4659, Lichtdrehungsvermögen α_r (für rotes Quecksilberlicht) — 5,71 bis — 8,64°, α_j (für gelbes Wasserstofflicht) — 7,97 bis — 12,00°, α_v (für grünes Quecksilberlicht) — 9,30° bis 14,11° α_v/α_j 1,161—1,174, α_v/α_r 1,520—1,650, Estergehalt 24,5—31,2%, freie Alkohole 42—51%, Gesamtalkoholgehalt 62—68,5%, Gehalt an Citronellol und Rhodinol 30—40%.

Beim Altern von Geraniumöl findet eine sehr merkliche Verringerung des Drehvermögens, eine starke Erhöhung der freien Acidität, eine Abnahme des Gehaltes an Estern und eine starke Anreicherung an nicht mehr flüchtigen Bestandteilen statt. H. Brückner.

Drogen. Zur Bestimmung des hämolytischen Index (HI) der Sarsaparillawurzel schlagen L. Kofler und M. Marek²⁾ ein vereinfachtes Verfahren für das österreichische Arzneibuch vor. Dazu läßt man 1 g der gepulverten Droge (Sieb 4) mit 50 ccm physiologischer Kochsalzlösung 6 Stunden in einem verschlossenen Gefäß unter Umschütteln stehen, dann filtriert man und gibt in 4 Gläser (I—IV) 1,0, bzw. 0,5, 0,25 und 0,1 ccm des Auszuges (DA) füllt diese mit der Kochsalzlösung auf 1 ccm auf und setzt zu jedem Glas 1 ccm einer Blutaufschwemmung (BA), die man durch Mischung von 1 g defibriniertem Rinderblut auf 30 ccm Kochsalzlösung herstellt, mischt alles vorsichtig und liest nach 30 Minuten die Hämolyse (Hä) ab. Die Resultate gibt man nach folgender Tabelle an:

A: Hä nur in I,

dann neue Reihe mit 0,95, 0,90, 0,85 bis 0,40 ccm DA mit Kochsalzlösung bis zu 1 ccm auffüllen und 1 ccm BA zugeben;

B: Hä in I und II,

eine neue Reihe mit 0,45, 0,40, 0,35 bis 0,20 ccm DA aufstellen und wie oben behandeln;

C: Hä in I bis III;

DA mit Kochsalzlösung in einer Verdünnung 1:4 wie nach A ansetzen;

D: Hä in I bis IV;

DA mit Kochsalzlösung (1:10) verdünnen und wie nach A ansetzen. Jetzt erfolgt die endgültige Ablesung nach 12—20 Stunden, wobei das letzte Glas mit gerade noch totaler Hämolyse maßgebend ist. Zur Berechnung

¹⁾ Ann. falsific. 27, 70 (1934). — ²⁾ Pharm. Monatsh. 14, 127 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3735 (1933).

des HI dient die Formel $= 2 \times \text{Verdünnung} / \text{ccm DA}$. Bei dieser Methode ist weder ein Testobjekt noch ein Pufferzusatz oder die Einhaltung eines bestimmten p_H -Wertes erforderlich. Die Verfasser schlagen als Mindestforderung einen hämolytischen Index von 300 vor. Bei der Untersuchung der Wurzel halten sie die Bestimmung der Schaumzahl und des Sapogengehaltes für wertlos. Ebenso ist ihrer Ansicht nach auch die Ablehnung der Veracruz-Wurzel ungerechtfertigt. Bei der Bestimmung des HI ist noch zu beachten, daß derselbe beim Stehen der wäßrigen Auszüge bis zum 4. bis 5. Tage auf das Zwei- und Mehrfache ansteigt, dann bis zum 9. oder 11. Tage auf den Anfangswert und auch darunter zurückgeht. Diese Erscheinung wollen Kofler und Marek noch weiter untersuchen.

Zur Prüfung von *Radix Althaeae* macht H. Will¹⁾ einen Vorschlag zur Kalkbestimmung, da die vom DAB 6 vorgeschriebene Prüfung zu scharf ist. Will schlägt vor, daß man 2 g der geschnittenen Wurzel auf einem glatten Filter mit 5 ccm 1%iger Essigsäure übergießt und das Filtrat dann mit Ammonoxalat versetzt, wobei das Filtrat höchstens schwach getrübt werden darf. Beim Verbrennen soll 1 g Wurzel höchstens 0,07 g Rückstand hinterlassen. Löst man diesen in 5 ccm verdünnter Salzsäure und fällt im Filtrat das Calcium nach Zusatz von Natriumacetat und Ammonoxalat, so soll das ausgefällte Calciumoxalat nach dem Veraschen höchstens 0,015 g ergeben.

Zur Bestimmung des Schleimgehaltes schlägt Will vor, 10 ccm eines durch 6ständiges Stehen bereiteten 20%igen Schleimes durch das Viscosimeter von W. Peyer²⁾ fließen zu lassen. Außerdem ist bei der Prüfung auf die häufig angewandte Bleichung der Wurzel mit schwefliger Säure und die Verwendung von Stärke zum Pudern zu achten.

Zur quantitativen Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in *Radix* und *Succus Liquir.* bedienen sich R. Eder und Anna Sack³⁾ der Methode nach R. Jäger und E. Unger⁴⁾. Dieselbe gab im Mittel 13,75% Furfuröl-Barbitursäure, die nach der Tabelle von E. Kroeber⁵⁾ umgerechnet etwa 35% Glucuronsäurelacton ergeben, während nach der Phloroglucidprobe nach E. Kroeber 37,9 bis 38,8% erhalten werden. In der Arbeit wird auch eine tabellarische Übersicht über die verschiedenen Bestimmungsmethoden angegeben. Die von den Verfassern angewendete Arbeitsweise war folgende: 10 g Wurzelpulver werden mit 50 ccm 50%igem Alkohol und 3 ccm 10%iger Salzsäure 5–10 Minuten geschüttelt; dann wird abgenutscht und das Pulver mit 200 ccm 50%igem Alkohol erschöpft. Das Filtrat wird mit 30 ccm neutraler gesättigter Bleiacetatlösung gefällt und der entstehende Niederschlag abgenutscht oder abzentrifugiert. Von diesem bringt man die größte Menge in einen 300 ccm-Rundkolben, den Rest versetzt man mit 5 ccm 30%iger Kalilauge und spült ihn mit Wasser in den Kolben. Dann setzt man so viel Wasser und Salzsäure zu, daß die

¹⁾ Apoth. Ztg. 46, 453 (1931); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 1459 (1931).

— ²⁾ Jahresber. Cäsar & Lorentz 1925, S. 155; vergl. auch diese Ztschrft. 80, 89 (1930). — ³⁾ Pharm. Acta Helvetiae 4, 23 (1929); durch Chem. Zentrbl. 100, I, 3016 (1929). — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 36, 1222 (1903); vergl. diese Ztschrft. 42, 798 (1903); 66, 130 (1925). — ⁵⁾ Journ. f. Landwirtschaft. 48, 357 (1901); vergl. diese Ztschrft. 47, 520 (1908).

Menge an Salzsäure (D 1,06) 100 *ccm* beträgt. Einen dabei entstehenden Niederschlag zentrifugiert man wieder ab, bringt ihn mit 100 *ccm* Salzsäure (D 1,06) in den Destillationskolben, setzt etwas Paraffinöl zu und destilliert aus einem Ölbad von 155° ab, so daß in 15–20 Minuten 30 *ccm* Destillat übergehen; dann setzt man aus einem Tropftrichter wieder 30 *ccm* Salzsäure (D 1,06) hinzu und destilliert bis zu einer Gesamtmenge von 250–300 *ccm*, wobei man das übergehende Destillat mit Anilinacetat kontrolliert. Das Destillat wird von etwa übergegangenem Öl durch Filtration durch Watte befreit und dann mit 50 *ccm* salzsaurer Barbitursäurelösung [0,5 *g* Barbitursäure in 50 *ccm* Salzsäure (D 1,06) gelöst] versetzt. Man läßt nun 16 Stunden stehen. Dann filtriert man durch ein Jenaer Glasfilter (1 G 3/< 7), trocknet den Niederschlag 4 Stunden bei 105° und wägt. Der gesammelte Niederschlag muß rein gelb sein.

Zur Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Succus Liquir. behandelt man 5 *g* mit 50 *ccm* destilliertem Wasser bis zum völligen Zerfall der Masse, wobei sich auch die Extraktion mit salzsaurem Alkohol empfehlen dürfte. Man filtriert und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit kleinen Mengen 60%igem Alkohol aus. Das Filtrat versetzt man mit 30 *ccm* neutraler Bleiacetatlösung und behandelt es weiter wie oben gesagt.

R. Eder und Anna Sack fanden bei der quantitativen Bestimmung der bei der Destillation abgespaltenen Kohlensäure bei 16–23stündiger Destillation 9,9–10,3%. Diese etwas zu hohen Kohlensäurewerte stammen vielleicht aus der Zersetzung der Glycyrrhetinsäure, da andere Furfurol absplattende Bestandteile anscheinend nicht vorhanden sind. Die nach der Kohlensäuremethode zur Bestimmung der Glucuronsäure erhaltenen zu hohen Werte werden wohl durch den Oxalatgehalt der Wurzel bedingt.

Fr. W. Freise¹⁾ berichtet über einen in Brasilien neben dem echten Perubalsam aus einem dort häufig vorkommenden Baume *Myrocarpus Fastigiatus* gewonnenen Perubalsam, der dort auch häufig als Arzneimittel verwendet wird. Da dieser Balsam in mehreren Punkten vom echten Perubalsam abweicht, so dürfte derselbe nicht als „Perubalsam“ zu bezeichnen sein; seine eingehendere Untersuchung würde sich gewiß lohnen, da er wohl bald auf dem europäischen Markt erscheinen dürfte. Freise hat den Erstarrungspunkt des Cinnameins von *Myrocarpus Fastigiatus* bei 16,5° gefunden, sein Brechungsexponent betrug 1° 35', seine Jodzahl 5,8.

Freise hält die anechte Balsame gestellten Forderungen für revisionsbedürftig. Die von ihm bei authentisch echten Balsamen erhaltenen Grenzzahlen betrugen bei mehreren Hundert untersuchten Proben: $D^{15} = 1,1315 - 1,1665$, $n_D^{25} = 1,5662 - 1,6138$ Cinnameingehalt = 48,5 bis 67,5%, VZ 212–255.

Die Salpetersäure- und die Petrolätherprobe sind für die Beurteilung von zweifelhaftem Wert. Zu beachten wäre auch noch, daß eine Lösung des Perubalsams in gleichen Teilen 90%igen Alkohols auch nach dem Verdünnen ungetrübt bleibt.

W. Dehio.

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 74, 223 (1933).

Über die titrimetrische Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit Chromsäure.

Von

H. C. S. Snethlage.

[Eingegangen am 6. Juni 1935.]

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurden die Fehlerquellen der titrimetrischen Bestimmung von Kaliumbichromat mit Natriumthiosulfatlösung erörtert. Es wurde u. a. gezeigt, daß die Bestimmung so ausgeführt werden kann und muß, daß sofort nach Zusatz der Jodkaliumlösung titriert wird, daß unter Einfluß des Lichtes ein Mehrverbrauch an Thiosulfat gefunden wird und daß größere Säurekonzentrationen und schnelles Zusetzen der Jodkaliumlösung im gleichen Sinne wirken. Diese Störungen machen sich aber bei Verwendung von Schwefelsäure in weit geringerem Maße geltend als bei Salzsäure. Es läßt sich ein Gebiet abgrenzen, wo die beiden Säuren keine größere Differenz als 0,01% aufweisen und wo das Ergebnis innerhalb dieser Fehlergrenze mit der Titration gegen sublimiertes Jod übereinstimmt²⁾.

Die Vorzüge der Schwefelsäure machen den Versuch, organische Substanzen durch nasse Verbrennung mit Chromsäure genau zu bestimmen, aussichtsvoll.

Dieses Verfahren ist bereits wiederholt angewendet worden und Th. v. Fellenberg³⁾ hat gezeigt, daß manche Substanzen sich in dieser Weise bestimmen lassen. Die Genauigkeit der Bestimmungen läßt aber im allgemeinen zu wünschen übrig, es traten Abweichungen im Chromsäureverbrauch auf, sowohl im positiven als auch im negativen Sinne, welche bis etwa 10% des theoretischen Wertes betragen und welche in einigen Fällen viel größer sind. Ich habe deshalb versucht, festzustellen, ob dieses von der Arbeitsmethode herrührt, oder ob tatsächlich eine quantitative Oxydation zu Kohlensäure und Wasser im allgemeinen

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas. **53**, 567 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 206 (1935). — ²⁾ Die Unsicherheit bezüglich dieser Übereinstimmung, welche in der früheren Abhandlung erwähnt wurde (die Bichromatlösungen trübten sich in geringem Grad beim Stehen), hat sich beseitigen lassen, indem gezeigt wurde, daß diese Trübung aus Bleichromat bestand, die Folge eines geringen Bleigehaltes des verwendeten Wassers. Zu den Bestimmungen wurden immer frische Lösungen verwendet. — ³⁾ Biochem. Ztschrft. **188**, 365 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 69 (1929).

nicht möglich ist, wie dieses bekanntlich auch bei Essigsäure und Äthanol der Fall ist.

Um die Bestimmung möglichst genau zu gestalten, mußte vorher festgestellt werden, inwieweit die unvermeidlich ziemlich hohen Schwefelsäurekonzentrationen die Titrationsergebnisse beeinflussen.

Es wurden deshalb einige Bestimmungen ausgeführt unter Bedingungen, wie sie bei Ausführung eines Oxydationsversuches auftreten. In einem Teil der Versuche wurde die Schwefelsäure teilweise durch Zusatz von 10 n-Kalilauge neutralisiert¹⁾. Dieser Zusatz wurde so bemessen, daß bei Verwendung der Menge Jodkalium, die nach der früheren Arbeit geeignet erschien, die Titration augenblicklich erfolgen konnte. Sicherheitshalber wurde hier immer 1 Minute gewartet.

20,000 *ccm* 0,1 n-Bichromatlösung wurden mit 90 *ccm* Wasser und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure gemischt. Dann wurden noch 20 *ccm* Wasser oder 20 *ccm* 10 n-Kalilauge zugesetzt. Nach Abkühlen ließ man 25 *ccm* 0,4 n-Jodkaliumlösung in dünnem Strahl, unter sorgfältigem Mischen, aus einer Bürette zufließen, oder diese Menge wurde in einem Guß aus einem Meßcylinder zugefügt. Es wurde nach einer Minute, nach dem a. a. O. beschriebenen Verfahren, titriert. Gefunden wurde in *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung:

	Bürette	Cylinder
mit Kalilauge . . .	20,007	20,010
ohne Kalilauge . .	20,045	20,108

Es wurde deshalb bei den Bestimmungen immer die Schwefelsäure teilweise (mit einer Menge 10 n-Kalilauge, welche zweimal so groß war als die Anzahl *ccm* Schwefelsäure), neutralisiert.

Die zu untersuchende Substanz wurde gelöst in Wasser, verdünnter Lauge oder in Schwefelsäure von solchem Gehalt, daß die Flüssigkeit in Gleichgewicht mit der Laboratoriumsluft war (etwa 27 Vol.-%), was genaues Abwägen ermöglicht. Meistens wurde 1 *ccm* der Lösung abpipettiert ($\pm 0,2$ *mm*) mit einer Präzisionspipette, wie sie im folgenden näher beschrieben wird²⁾. Die Bestimmung kann dann nach zwei etwas verschiedenen Arbeitsweisen ausgeführt werden. Man kann die abgemessene Flüssigkeitsmenge mit Kaliumbichromatlösung vermischen und dann Schwefelsäure zusetzen, oder man kann eine Lösung von Bichromat in Schwefelsäure von gewünschter Stärke hinzufügen.

Das erste Verfahren zwingt dazu, recht kleine Mengen (z. B. 1 *ccm*) Bichromatlösung abzumessen, wenn man nicht unerwünscht große Mengen Schwefelsäure verwenden will. Außerdem findet Wärmeentwicklung statt, bevor die für die Oxydation günstigste Schwefelsäurekonzentration erreicht ist.

¹⁾ Einige Versuche mit Natronlauge lieferten unregelmäßige Ergebnisse.

— ²⁾ Ausflußzeit 15 Sek.

Das andere Verfahren erlaubt die Verwendung einer größeren Menge des Oxydants, während die Wärmeentwicklung, wenn erwünscht, vollkommen aufgehoben werden kann, indem die wäßrige Lösung der zu oxydierenden Substanz vorher, gegebenenfalls unter Kühlung, mit einer genügenden Menge Schwefelsäure vermischt wird.

Ich habe dieser Arbeitsweise den Vorzug gegeben und die meisten Bestimmungen in dieser Weise ausgeführt.

Bei Verwendung einer Präzisionspipette wird man, wenigstens in manchen Fällen, auch nach dem erstgenannten Verfahren genaue Resultate erhalten können¹⁾.

Die Schwierigkeiten der Abmessung von Lösungen, welche reich an Schwefelsäure sind, lassen sich mit dem abgebildeten Apparat umgehen.

Die Pipette wird bis wenig oberhalb der Marke gefüllt, wobei man mit der einen Hand den Verbindungsschlauch zusammenkneift, mit der anderen den Hahn bedient. Der Hahn wird geschlossen, die Pipette wird in den in einer Klemme befestigten Behälter B gestellt und es wird, indem man den weiten Teil des Pipettenstieles mit den Fingerspitzen berührt, genau auf die Marke auf der Capillare (Durchmesser 1 mm) eingestellt. Die Spitze der Pipette wird, z. B. mit dem Hals eines Kölbchens, abgestrichen. Nach Entleerung wird die letzte Flüssigkeitsmenge durch Verschließen und leichtes Zusammenkneifen des Schlauches

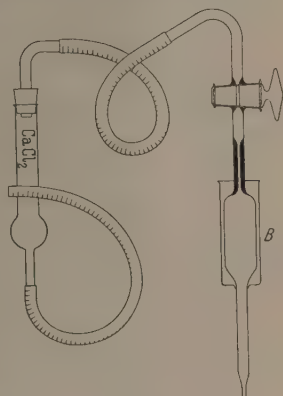


Abb. 26.

ausgepreßt. Sogar eine so visköse Flüssigkeit wie 80%ige Schwefelsäure läßt sich bei einem Volumen von 10 ccm mit einer Genauigkeit von 0,01% abmessen²⁾. Für sehr genaue Bestimmungen ist es zu empfehlen, nach dem Füllen 1—1½ Minuten zu warten. Selbstverständlich ist die Temperatur der Oxydationsmischung zu berücksichtigen und es ist erwünscht, daß die Differenz zwischen dieser Temperatur und derjenigen im Laboratorium möglichst gering ist.

Nachdem die Lösung in einem Wägegläschen unter Eiskühlung vorsichtig und langsam mit der erwünschten Menge Schwefelsäure vermischt worden war, wurde mit dieser Pipette das Oxydationsgemisch von gewünschter Stärke und von bestimmtem Schwefelsäuregehalt zugefügt.

¹⁾ Es ist dann aber zu bedenken, daß bereits beim Vermischen von Bichromatlösung mit Schwefelsäure der Oxydationswert sich etwas ändern kann. ²⁾ Ausflußzeit 1¾ Minuten. Weitere Einzelheiten über diese Pipettenart Rec. Trav. chim. Pays-Bas 58, 567 (1934).

Das Reaktionsgemisch wurde dann durch Einstellen in siedendes Wasser erhitzt und dann nach Abkühlen in einen $\frac{1}{4}$ l-Maßkolben, welcher bereits 40 *ccm* Wasser enthielt, übergespült. Nach Zusetzen von Kalilauge wurde auf etwa 150 *ccm* verdünnt, abgekühlt. Aus einer Bürette setzte man in dünnem Strahl unter sorgfältigem Mischen soviel 0,4 n-Jodkaliumlösung zu als *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung erwartet wurden, aber nie weniger als 25 *ccm*. Nach 1 Minute titrierte man. Die Titration erfolgte wie in der vorigen Abhandlung beschrieben, die Hauptmenge der Thiosulfatlösung ließ man aus einer Präzisionspipette zufließen, das übrige aus einer Mikrobürette. Zwar zwingt dieses Verfahren zur Verwendung einer Menge organischer Substanz, welche innerhalb bestimmter, ziemlich enger Grenzen bleiben muß, aber es wird eine bedeutend höhere Genauigkeit erreicht. Die Menge der organischen Substanz war immer so bemessen, daß sie 10 *ccm* 0,1 n-Kaliumbichromatlösung entsprach.

Die genaue Bestimmung erfordert schließlich noch die Untersuchung des Leerwertes.

Mischungen von Kaliumbichromat, Wasser und Schwefelsäure zersetzen sich bei 100° ziemlich schnell. Die deshalb anzubringenden Korrekturen wurden in folgender Weise bestimmt.

1 *ccm* Wasser + x *ccm* Schwefelsäure wurden mit 10 *ccm* Oxydationsgemisch vermischt und weiter wie eine Bestimmung behandelt. Daneben wurden 10 *ccm* Oxydationsgemisch in einen Kolben gebracht, welcher bereits 40 *ccm* Wasser und x *ccm* Schwefelsäure enthielt und wie beschrieben, neutralisiert und titriert¹⁾.

Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen wurde als Korrektur angesehen. Folgende Zahlen geben einen Eindruck der Größe dieser Zahl unter verschiedenen Bedingungen.

n-Bichromat- lösung	Schwefelsäure %	Erhitzungsdauer Stde.	Korrektur 0,1 n- Thiosulfat-Lösung <i>ccm</i>
0,15	80	$\frac{1}{4}$	0,050
0,15	"	1	0,120
0,25	"	$\frac{1}{4}$	0,070
0,25	"	1	0,185
0,45	"	$\frac{1}{4}$	0,120
0,15	60	$\frac{1}{4}$	0,020
0,15	"	1	0,030
0,25	"	$\frac{1}{4}$	0,025
0,25	"	1	0,035

¹⁾ Der Leerwert entsteht einerseits durch die Selbstzersetzung des Bichromats, andererseits durch Oxydation von Verunreinigungen der Schwefelsäure. Für genaue Bestimmungen muß sie also bei Verwendung anderer Schwefelsäure jedesmal neu bestimmt werden.

Da die Bichromatkonzentration während eines Versuches sich ändert ist der Wert der anzubringenden Korrektur nicht ganz sicher. Im allgemeinen verlaufen die Oxydationen sehr schnell, wenigstens unter den im folgenden anzugebenden, optimalen Bedingungen, so daß die Verbrennung nach wenigen Minuten zu 90% vollzogen ist. Ich habe deshalb die Korrekturen, welche zu dem Endwert der Bichromatkonzentration gehören, eingeführt.

Um die richtige Arbeitsvorschrift feststellen zu können, muß weiter noch die geeignetste Schwefelsäurekonzentration bekannt sein. In einer anderen Abhandlung¹⁾ wurde für sieben Substanzen (Mannit, Saccharose, Salicylsäure, Benzoesäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure) gezeigt, daß in dieser Beziehung große individuelle Unterschiede bestehen. So werden die ersten drei Substanzen bei 40% Schwefelsäure und 100° in $\frac{1}{4}$ Stunde nahezu vollständig oxydiert; die übrigen werden unter diesen Bedingungen kaum angegriffen. Bei etwa 80% Schwefelsäure ist für alle diese Substanzen die Oxydationsgeschwindigkeit maximal. Es liegt also nahe, die Bestimmungen bei dieser Konzentration auszuführen. Die Möglichkeit besteht aber, daß Nebenreaktionen zwischen Schwefelsäure und organischer Substanz in geringem Maße störend wirken und die Wahl einer anderen Konzentration erwünscht machen. Es wurden deshalb möglichst genaue Bestimmungen bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen ausgeführt, zunächst mit sorgfältig gereinigter Saccharose, unter Verwendung einer Bichromatmenge, welche nur wenig größer war als die zur Oxydation notwendigen Menge. Es wurde immer ein Defizit von 1,0% gefunden. Deshalb wurden der Bichromatüberschuß, die Erhitzungsdauer und die Schwefelsäurekonzentration variiert, wobei sich folgende Zahlen ergaben. Die Konzentration des Bichromats bezieht sich auf das Ende der Reaktion.

Schwefelsäure %	Bichromatlösung n	Erhitzungsdauer		
		$\frac{1}{4}$ Stde.	1 Stde.	2 Stdn.
60	0,1	99,40	99,35	99,30
„	0,2	99,40	99,35	99,40
„	0,3	99,50	99,50	99,50
75	0,2	99,55	99,65	
„	0,3	99,60	99,65	
80	0,1	99,65	99,65	99,60
„	0,2	99,95	100,05	100,80
„	0,3	100,30	100,10	
90	0,1	98,90	99,10	

Durch Erhöhung der Bichromatkonzentration wird also bei 80%

¹⁾ Erscheint demnächst im Rec. Trav. chim. Pays-Bas.

Schwefelsäure vollständige Umsetzung erzielt. Diese Konzentration ist also wohl tatsächlich die geeignetste zur Ausführung der Bestimmung.

Bei sehr großem Bichromatüberschuß und längerer Erhitzungsdauer werden gelegentlich zu hohe Ergebnisse erhalten, aber es ist zu bedenken, daß hier recht große Korrekturen eingeführt werden müssen.

Das Zunehmen der Verbrauchszahlen bei Zunahme der Bichromatkonzentration ist wohl nicht die Folge einer weiter fortschreitenden Oxydation, da bei geringem Bichromatüberschuß die Ergebnisse von der Erhitzungsdauer nicht abhängig sind. Wenn man die Saccharoselösung ohne Kühlung mit Schwefelsäure versetzt und dann Oxydationsgemisch zusetzt, werden bedeutende Verluste erzielt. Es tritt also wohl eine Reaktion zwischen diesen beiden Substanzen auf, welche ungünstig für das Ergebnis ist und welche sich bei geringer Oxydationsgeschwindigkeit (durch geringe Bichromatkonzentration) auch geltend machen kann. Die geeignetste Endkonzentration des Bichromats dürfte nach der obigen Tabelle 0,20 n sein, größere Konzentrationen erhöhen zwar die Geschwindigkeit verringern aber die Genauigkeit.

Die Versuche wurden in difusem Tageslicht ausgeführt, im Dunkeln wurden keine meßbar abweichenden Resultate erzielt. Direktes Sonnenlicht gab einen Mehrverbrauch an Bichromat bis 1%. Es ist also wohl nicht nötig das Licht vollkommen auszuschließen. Vorsichtshalber wurden die folgenden Bestimmungen im Dunkeln ausgeführt¹⁾.

In der Voraussetzung, daß diese Schwefelsäurekonzentration auch für andere Substanzen ein Optimum darstellt, wurde eine Anzahl Substanzen nach dem angegebenen Verfahren untersucht²⁾.

	Endkonzentration des Bichromats 0,03 n		
	Erhitzungsdauer		
	$\frac{1}{4}$ Stde. %	1 Stde. %	2 Stdn. %
Benzoësäure . .	96,35	99,15	98,95
Mannit	98,35	99,55	99,50
Saccharose. . .	98,50	99,10	99,15
Malonsäure . . .	96,85	99,60	99,50
Methanol	99,90	99,95	100,10

Auch hier treten, mit Ausnahme des Methanols, Verluste auf, die (vergl. S. 327 oben) mit Erhöhung der Bichromatkonzentration verschwinden.

¹⁾ In einer Versuchsserie erhielt ich größere Abweichungen zwischen Dunkel- und Lichtversuche. (10% Mehrverbrauch im letzteren Falle). Es gelang aber nicht die Bestimmungen zu reproduzieren. — ²⁾ Herrn Prof. Wibaut danke ich bestens für Überlassung verschiedener Substanzen in gereinigtem Zustand.

	Endkonzentration des Bichromats 0,17 n Erhitzungsdauer $\frac{1}{4}$ Stde. %	Endkonzentration des Bichromats 0,4 n Erhitzungsdauer $\frac{1}{4}$ Stde. %
Benzoësäure . .	100,10	100,00
Mannit	100,05	100,20
Saccharose . . .	99,95	100,00
Malonsäure . .	100,10	100,20
Methanol . . .	99,95	99,90

Die Reaktion ist in $\frac{1}{4}$ Stunde praktisch für 100% vollzogen, wenn der Bichromatüberschuß nicht zu gering ist.

Nach dem Verfahren, das die besten Ergebnisse lieferte, wurden jetzt noch untersucht: Oxalsäure 99,75%, Maleinsäure 99,85%, Weinsäure 100,10%, Citronensäure 100,10%, Salicylsäure 99,50%.

Diese Substanzen lassen sich also, wie die bereits untersuchten, recht genau bestimmen.

Ausnahmen bilden die höheren zweibasischen Säuren. Bei 80 Vol.-% Schwefelsäure und 0,17 n-Bichromatkonzentration (nach vollständiger Verbrennung) wurde gefunden:

	$\frac{1}{4}$ Stde.	$\frac{1}{2}$ Stde.	1 Stde.	2 Stdn.	$2\frac{1}{2}$ Stdn.
Bernsteinsäure .	53,3	—	91,2	100,5	100,7
Glutarsäure . .	88,2	93,2	—	100,5	—
Adipinsäure . .	86,9	92,0	—	100,2	—

Die Oxydationsgeschwindigkeit dieser Säuren ist viel geringer als die der anderen untersuchten Substanzen. Erst nach etwa 2 Stunden ist die Verbrennung vollständig.

Es wurde jetzt noch eine Anzahl Substanzen, aber nicht in besonders gereinigtem Zustande, untersucht, mit folgendem Ergebnis: Ameisensäure 99,0%, Malonsäure 100,2%, Maleinsäure 100,4%, Phthalsäure 103,8%, p-Oxybenzoesäure 99,6%, m-Oxybenzoesäure 97,8%, Gallussäure 99,5%, Phenol 98,0%, Resorcin 101,5%, Pyrocatechin 97,2%, Hydrochinon 103,0%, Pyrogallol 98,7%, Cumarin 101,3.

Die mittlere Abweichung von 100% beträgt 0,0%, so daß es wahrscheinlich ist, daß die Differenzen von Verunreinigungen herrühren und daß auch diese Substanzen, wenn genügend rein, sich ebenso genau wie die zuerst behandelten bestimmen lassen.

Ich möchte deshalb das angegebene Verfahren als Standardverfahren für die titrimetrische Bestimmung organischer Substanz vorschlagen. Die Vorschrift lautet:

Von der Substanz wird soviel als etwa 10 ccm 0,1 n-Kaliumbichromatlösung entspricht in Lösung abpipettiert (1 ccm)¹⁾. Unter Kühlung mit Eis fügt man erst langsam 2 ccm²⁾ mit Eis gekühlte Schwefelsäure und dann 10 ccm einer etwa 0,33 n-Kaliumbichromatlösung in 84%iger Schwefelsäure³⁾ zu; dann stellt man $\frac{1}{4}$ Stunde, wenn nötig länger, in siedendes Wasser⁴⁾. Man kühlt ab, spült in einem $\frac{1}{4}$ l-Maßkolben über, welcher bereits 40 ccm Wasser enthält, setzt 20 ccm 10 n-Kalilauge zu, bringt das Volumen auf etwa 150 ccm und kühlt ab. Nun setzt man 25 ccm 0,4 n-Jodkaliumlösung im dünnen Strahl aus einer Bürette unter sorgfältigem Mischen zu und titriert nach 1 Minute mit 0,1 n-Thiosulfat, am besten, indem man etwa 20 ccm aus einer Präzisionspipette und das Fehlende aus einer Mikrobürette zusetzt. Der Oxydationswert des Oxydationsgemisches und die Zersetzungskorrektur werden in entsprechender Weise ermittelt, letztere beträgt unter diesen Bedingungen (Endkonzentration des Bichromats) etwa 0,050 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung.

In dieser Weise können Substanzmengen von im allgemeinen 5—10 mg, und weniger, mit einer Genauigkeit von 5—25 γ bestimmt werden.

Herrn Prof. G. G. Heringa danke ich bestens für die Erlaubnis diese Arbeit in seinem Institut ausführen zu dürfen, dem „Crisisfonds der Ned. Chem. Ver.“ für eine Unterstützung.

Amsterdam, Histologisches Laboratorium der Universität.

Vereinfachte Methode nach S. L. Penfield⁵⁾ zur Bestimmung des Fluors in Phosphoriten und Apatiten.

Von

S. N. Rosanow.

Aus den Arbeiten des chemischen Laboratoriums der Abteilung für Bergbau und Geologie des wissenschaftlichen Instituts für Düngereorschung, Moskau.

[Eingegangen am 8. Juni 1935.]

Im Band 78 dieser Zeitschrift, S. 321, habe ich eine Abänderung der Penfieldschen Methode (Variante von Treadwell und Koch) der Fluorbestimmung in Apatiten und Phosphoriten beschrieben, bei der ich zur Zerstörung der organischen Substanzen und zur Vermeidung von Fehlern durch Entwicklung von Schwefeldioxyd Oxydation durch

¹⁾ Man kann in manchen Fällen die Substanz auf der Mikrowaage abwägen. — ²⁾ Die Eiskühlung ist nicht immer notwendig, in einer allgemeinen Vorschrift muß sie aber mit Rücksicht auf Nebenreaktionen und Verdampfungsverluste, beibehalten werden. — ³⁾ 1 Vol. Wasser + 4 Vol. käufliche 95%ige Schwefelsäure. In dieser Mischung ist Kaliumbichromat reichlich löslich. Die Lösung ist ziemlich haltbar. — ⁴⁾ Bis jetzt erforderten nur Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure längere Erhitzung. — ⁵⁾ Vergl. diese Ztschrft. 21, 120 (1882).

Bichromat vorschlug, wie dies schon früher F. Bullnheimer¹⁾ bei Zinkblenden empfohlen hatte. Ich bediente mich dabei des in Abb. 27 dargestellten Apparates, der sich an die von F. P. Treadwell²⁾ beschriebene Form des Penfieldschen Apparates anschließt. Seine Einrichtung ist aus der Abb. 27 ohne weiteres verständlich. Die Erhitzung des Zersetzungsgefäßes erfolgt in einem Paraffinbad.

Bei dauerndem Gebrauch dieses Apparates, mit dem ich durchaus zufriedenstellende Ergebnisse erzielte, machten sich folgende Übelstände bemerkbar: 1. Langwierigkeit des Abtreibens — 5 Stunden lang. 2. Anwendung eines Paraffinbades für die Erhitzung. 3. Notwendigkeit der Benutzung von besonders geformten Zersetzungsgefäßen. Aus diesen Gründen dauert die Analyse mehr als einen Arbeitstag, verlangt einen

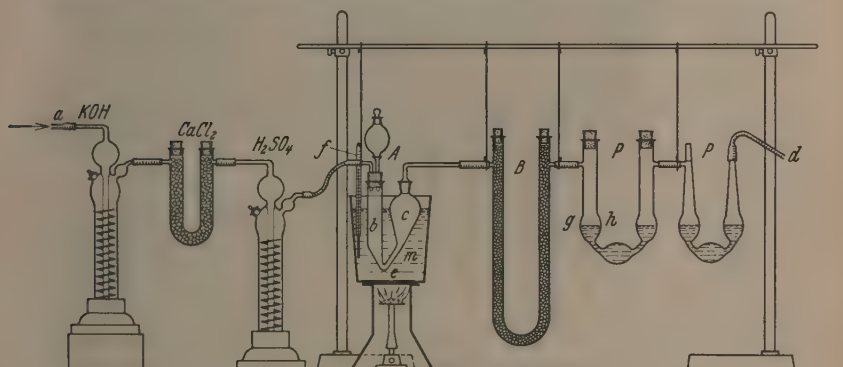


Abb. 27.

Abzug (da das Paraffinbad viele Dämpfe gibt und unangenehm riecht) und einen Vorrat an Zersetzungskölbchen.

Diese Beweggründe veranlaßten mich, die Penfield-Methode nochmals zu untersuchen und an der von mir vor 5 Jahren vorgeschlagenen Variante einige technische Vereinfachungen anzubringen. Abb. 28 (S. 330) zeigt die neue Form des Apparates. Wie aus dem folgenden ersichtlich ist, werden alle erwähnten Schwierigkeiten dabei beseitigt. Die vorliegenden Vereinfachungen sind: 1. Die Zersetzungsdauer der Phosphate wird von 5 bis auf $2\frac{1}{2}$ Stunden vermindert. 2. Für die Zersetzung wird kein besonderes Gefäß, sondern ein einfacher Kolben mit flachem Boden gebraucht. 3. Die Erhitzung erfolgt nicht in einem Paraffinbad im Abzug, sondern auf einer dicken Asbestplatte auf dem Laboratoriumstisch selbst. 4. Die ganze Apparatur wird etwas vereinfacht: die Waschflaschen

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. 42, 56 (1903), siehe hierzu auch L. da Rocha-Schmidt und K. Krüger, diese Ztschrft. 63, 29 (1923). — ²⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II, 11. Aufl., S. 405 (1928).

mit Kalilauge (da CO_2 die Analysengenauigkeit nicht stört) und das U-Rohr mit CaCl_2 fallen fort; das Rohr mit Glasperlen und die beiden Péligot-Rohre werden sehr klein gewählt. 5. Die Luft wird mit Hilfe eines einfachen Aspirators hindurchgesaugt, an Stelle der früher (bei dem großen inneren Widerstand des Apparates) ausschließlich verwendbaren Wasserstrahlpumpe.

Schon 1933 wurden einige Kontrollversuche nach dieser neuen Arbeitsweise mit guten Resultaten ausgeführt¹⁾. Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, beschreibe ich nachstehend zunächst die Analyse selbst nach der neuempfohlenen Methode und teile im Anschluß daran die Versuche mit, die ich bei ihrer Ausarbeitung angestellt habe und aus denen sich die Anwendbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens ergibt.

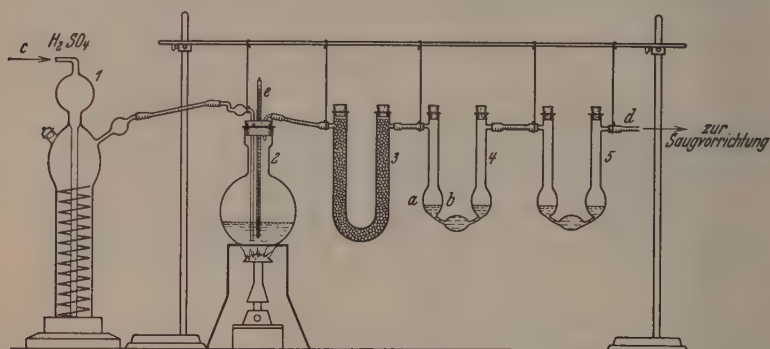


Abb. 28.

Der Apparat ist in Abb. 28 dargestellt. 1 ist eine Schwefelsäurewaschflasche zum Trocknen des Luftstroms, 2 der Zersetzungskolben von 200 *ccm* Inhalt mit flachem Boden und dem Thermometer *e*, 3 ein mit Glasperlen gefülltes U-Rohr (12–13 *cm* lang) zum Zurückhalten etwa mitgerissener Schwefelsäure²⁾, 4 und 5 sind zwei 13–14 *cm* lange Péligotröhren mit je 10 *ccm* einer gesättigten Lösung von Kaliumchlorid in 50%igem Alkohol und 2–3 Tropfen Methylorangelösung. Vor der Analyse müssen 2 und 3 vollkommen trocken sein.

Die Einwage von 0,5–0,7 *g* des fein zerriebenen und bei 105° getrockneten Phosphats wird in einem kleinen Porzellantiegel mit 2 *g* Quarzpulver und 2–3 *g* reinen Quarzsand innig vermisch. Die Zersetzung erfolgt in einem 200 *ccm*-Kolben. Zunächst wird dieser mit

¹⁾ S. N. Rosanow und Walentina Alexandrowna Kasarinowa, NJU's Werke Bd. 113 (1933). — ²⁾ Falls beträchtliche Mengen von Chloriden in dem Gestein vorhanden sind, muß zwischen Kolben „2“ und U-Rohr „3“ ein kleines Winklersches Schlangenrohr [Diese Ztschrift. 21, 545 (1882)] eingeschaltet werden, welches mit wasserfreier, mit geglühtem Silbersulfat gesättigter Schwefelsäure beschickt wird.

40—50 *ccm* wasserfreier Schwefelsäure beschickt. Dann fügt man 1—2 *g* CrO_3 oder 2—3 *g* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zu und schüttet die Mischung von Phosphat mit Quarz und Sand vorsichtig ein. Darauf wird das Ganze nochmals sorgfältig vermischt, wobei man darauf achtet, daß keine mit Schwefelsäure nicht angefeuchteten Klümpchen bleiben. Der Kolben wird mit Gummistopfen verschlossen und auf die Asbestplatte gesetzt (diese ermöglicht es leicht eine konstante Temperatur einzuhalten). Sogleich darauf fängt man an, die Luft vom Rohre C durch die ganze Vorrichtung zu saugen, wofür ein Gummischlauch „d“ an den Aspirator oder die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Um den Luftstrom zu regulieren (zwei bis drei Bläschen je Sekunde), ist der Gummischlauch mit einer Schraubklemme versehen. Gleichzeitig fängt man an, den Kolben vorsichtig bis auf 160—170° zu erhitzen. Von nun an dauert das Abtreiben 2½ Stunden. Dann wird die Lampe weggenommen und die Luft noch 30 Minuten lang mit etwas größerer Geschwindigkeit durchgeleitet. Bei der Erhitzung muß der Kolbeninhalt planmäßig geschüttelt werden. Nachdem die Zersetzung beendet ist, nimmt man das erste Péligotrohr ab und spült beide Schenkel desselben mit 4—5 *ccm* Wasser sorgfältig ab. Falls dabei an Niveau „a—b“ ein gallertartiger Niederschlag ausfällt, muß derselbe möglichst vollständig mit Hilfe eines gekrümmten Stäbchens mit Gummiendstück von den Wänden beseitigt werden. Die infolge der Umsetzung des SiF_4 mit KCl freigewordene HCl wird mit 0,1 *n* KOH -Lösung titriert, bis nach 2—3 Minuten die Lösung wieder einen Stich ins Rote bekommt. Geht die Reaktion normal vor sich, so wird alles SiF_4 im ersten Péligot-Rohr absorbiert, so daß der Gehalt des zweiten nicht zu titrieren ist. Daher kann dieses Rohr für mehrere Analysen benutzt werden. Bemerkenswert ist es, daß manchmal bei der Abtreibung eine Indikatorzersetzung auftritt und die Flüssigkeit im ersten Péligot-Rohr anstatt allmählich rosa zu werden zunächst blasser und am Ende ganz farblos wird. In diesem Fall fügt man vor dem Titrieren nochmals 2—3 Tropfen Methylorange zu.

1 *ccm* 0,1 *n*- KOH -Lösung = 0,0057 *g* F oder 0,0117 *g* CaF_2 . F wird in % nach der Formel
$$\frac{a \cdot 0,0057 \cdot 100}{n}$$
 berechnet, wo „a“ die verbrauchten *ccm* 0,1 *n*-Kalilauge und „n“ die Einwage bezeichnet.

Viel bequemer ist es mit zwei parallelen Vorrichtungen zu arbeiten. Die beiden Kolben werden dann auf einem Brenner und auf einer einzigen Asbestplatte erhitzt. Es ist dabei auch nur ein Thermometer nötig. Was die Kolben betrifft, so müssen zwei Paar benutzt werden — während sich in einem Paare die Zersetzung vollzieht, wird das andere getrocknet. Das U-Rohr und die Glasperlen sind nur für eine einzelne Bestimmung zu verwenden und müssen darauf mit Wasser abgewaschen und im Thermostat bei 100—110° getrocknet werden.

Reagenzien: 1. Gesättigte KCl-Lösung. 500 *ccm* reiner Äthylalkohol werden mit 500 *ccm* Wasser vermischt. Dazu wird in kleinen Portionen chemisch reines KCl zugefügt bis man eine gesättigte Lösung bekommt. 2. Wasserfreie Schwefelsäure. Die chemisch reine konzentrierte Schwefelsäure (D 1,84) wird in einer Porzellanschale bis zum Auftreten der weißen Dämpfe erhitzt, darauf bis auf 80° abgekühlt und in den Exsiccator gesetzt. 3. Quarzpulver. Reine Stückchen von Quarzit werden fein zerrieben und im Laufe von 2—3 Stunden im Muffelofen geglüht. Ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen wird mit noch warmem Pulver beschickt und unverschlossen in den Exsiccator gesetzt. Das Glas wird erst nach vollständiger Abkühlung verstopft. 4. Sand. Der weiße Sand wird 1 Stunde lang mit konz. Schwefelsäure zum Sieden erhitzt, mit Wasser ausgewaschen, im Muffelofen 2—3 Stunden lang geglüht und darauf im Exsiccator abgekühlt.

Im nachstehenden berichte ich über die bei Ausbildung der Methode ausgeführten Versuche.

Die wichtigste konstruktive Abänderung, — das Abtreiben in einem einfachen Kolben, wurde von mir aus der ausländischen und zwar deutschen Praxis entlehnt. Als Standardmethode für die Kontrollbestimmung ist dort die Methode von R. Fresenius¹⁾ und H. Offermann²⁾ oder ihre Modifikation von Offermann-Hauffe³⁾ angenommen. Fluor wird dabei auch abgetrieben, aber etwas anders als nach der Methode von Penfield [Variante von Treadwell und Koch⁴⁾].

Die Vollständigkeit der Phosphatzersetzung mittels Schwefelsäure und diejenige der Abtreibung des dabei entstandenen SiF_4 ist in diesem Fall von Temperatur und Zeit abhängig. Die Erforschung dieser Abhängigkeit ist von großem Interesse und Bedeutung. Bei der bisher üblichen Form der Penfield-Methode und der bisher bei uns angewendeten Variante nahm der Prozeß etwa 5 Stunden in Anspruch und verlangte eine Temperatur von 130—140°⁵⁾. Die deutschen Anweisungen über die Methode Fresenius-Offermann empfehlen eine kürzere Abtreibdauer, aber eine höhere Temperatur. Trotzdem es sich um eine und dieselbe Methode handelt, stimmen die verschiedenen Vorschriften

¹⁾ Diese Ztschrft. 5, 190 (1866). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 35, 578 (1896). — ³⁾ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel (1925). — ⁴⁾ Diese Angabe bezieht sich auf die Beschreibung der Penfieldschen Methode, in dem Treadwellschen Lehrbuch. Nur in dieser Form scheint sie allgemein bekannt zu sein, während die ursprüngliche Methode Penfields [vergl. diese Ztschrft. 21, 120 (1882)] scheinbar ganz vergessen worden ist. Die jetzt von Rosanow ausgebildete Methode stimmt weithin mit der ursprünglichen Penfieldschen Form überein. Vergl. hierzu auch diese Ztschrft. 94, 86 (1933). Die Redaktion. — ⁵⁾ Penfield, a. a. O. gab, in Übereinstimmung mit R. Fresenius, a. a. O., 150—160° an. Die Redaktion.

nicht völlig überein. Von zwei der populärsten Anweisungen empfiehlt die eine, die vom Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten¹⁾, 2—3 Stunden lange Erhitzung bei 200°, während die andere, die vom Verein für chemische und metallurgische Produktion²⁾ eine 20 Minuten lange Erhitzung bei 185° für hinreichend hält.

Hinsichtlich der Temperatur wurden von mir nur wenige Versuche angestellt. Schon die ersten derselben zeigten, daß, wenn die Temperatur 170° übersteigt, die Reaktion sehr stürmisch vor sich geht; es wird sofort eine große F-Menge ausgetrieben. Das Absorbieren kann aber nicht mit gleicher Geschwindigkeit ausgeführt werden. Infolgedessen sind schwankende Resultate zu bekommen. Als Optimum wurde in meinen Versuchen 160—170° angenommen, bei denen die Zersetzung mit hinreichender Energie und äußerlich ziemlich ruhig erfolgt.

Die Zersetzungsdauer mußte detaillierter untersucht werden. Dieser Faktor bedingt die Geschwindigkeit der Durchführung der Bestimmung, eine der wichtigsten Forderungen bei allen Kontrollmethoden. Es wurden folgende Zersetzungszeiten untersucht: 30 Minuten, 1 Stunde, 1½ Stunden, 2½ Stunden. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. I (S. 334) zusammengestellt:

Die analytischen Daten der Tab. I zeigen erstens, daß die Apatite ebenso wie Phosphorite zersetzt werden und zweitens, daß fast alles Fluor im Laufe der ersten 1½ Stunden abgetrieben wird. Es scheint kein wesentlicher Unterschied zwischen den absoluten Werten bei der 2- und 2½stündigen Abtreibung zu sein. Doch ist dabei der verhältnismäßig niedrige gesamte F-Gehalt in den natürlichen Phosphaten (Maximum 4%) zu beachten. Sogar die kleinen Absolutfehler (einige Zehntel %) können einen unzulässig großen Relativfehler des nicht ausgetriebenen Fluors bedeuten.

Aus diesem Grunde ist es richtiger die Zersetzung 2½ Stunden lang durchzuführen, wie es oben empfohlen wurde.

Obgleich die erhaltenen Werte im Vergleich mit denen der alten Variante, in der Regel noch etwas vermindert erscheinen, ist dieser Unterschied absolut ganz unbedeutend. Die besonders angestellten Versuche zeigten, daß bei Verlängerung der Zersetzungsdauer bis auf 5 Stunden die Werte dieselben bleiben wie bei 2½ Stunden. Daher kann die Verlängerung als zwecklos betrachtet werden.

Schließlich wurde die neue Variante der Penfield-Methode in bezug auf ihre Genauigkeit nachgeprüft. Es wurde in dieser Absicht eine Reihe Bestimmungen in Phosphoriten und Apatiten sowohl nach

¹⁾ Methoden zur Untersuchung der Kunstdüngemittel (1925). —

²⁾ Alfred Suchier, Die Analysenmethode der Düngemittel (1931).

Tabelle I.

Wirkung der Abtriebszeit auf die F-Bestimmung ($t^0 = 160-170^0$).

Benennung	F in % absolut trockener Substanz					Auszug %
	Alte Variante	Abtreib- dauer	1. Be- stimmung	2. Be- stimmung	Durch- schnitt	
I. Phosphorite	3,65	—	—	—	—	100,00
1. Fundort		30 Min.	2,93	2,67	2,80	76,71
Tschuwasch.		1 Stde.	3,35	3,13	3,24	89,04
		1,50 „	3,42	3,50	3,46	94,79
		2 „	3,50	3,54	3,52	96,43
		2,50 „	3,54	3,60	3,57	97,81
2. Fundort	3,28	—	—	—	—	100,00
Jegorjewsk		30 Min.	2,41	2,51	2,46	75,03
Prt. Hor.		1 Stde.	2,82	2,97	2,89	88,11
		1,50 „	3,02	3,15	3,08	93,90
		2 „	3,09	3,24	3,16	96,34
		2,50 „	3,14	3,24	3,19	97,25
3. Fundort	2,48	—	—	—	—	100,00
Jegorjewsk		30 Min.	1,95	1,97	1,96	79,03
Rz. Hor.		1 Stde.	2,23	2,09	2,16	87,10
		1,50 „	2,30	2,26	2,28	91,93
		2 „	2,31	2,35	2,33	93,95
		2,50 „	2,33	2,39	2,36	95,16
II. Apatite	3,08	—	—	—	—	100,00
1. Fundort		30 Min.	2,50	2,34	2,42	78,57
Chibiny.		1 Stde.	2,80	2,76	2,78	90,25
Kleinkörn.		1,50 „	2,98	2,88	2,93	95,16
Apatit		2 „	3,09	3,00	3,04	98,70
		2,50 „	3,10	2,96	3,03	98,37
2. Fundort	2,18	—	—	—	—	100,00
Chibiny.		30 Min.	1,54	1,88	1,71	78,44
Apatitnephel.		1 Stde.	1,95	1,98	1,96	89,91
Erz		1,50 „	2,05	2,08	2,06	94,54
		2 „	2,05	2,08	2,06	94,54
		2,50 „	2,14	2,22	2,18	100,00

der alten als auch nach der neuen Variante angestellt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tab. II (S. 335) zusammengestellt.

Beim Vergleich fallen die beiden Zifferreihen der Tab. II fast vollständig zusammen. Es ist dabei zu beachten, daß auch hier für alle Proben, außer einer, die Resultate etwas vermindert erscheinen. Der dabei vorhandene absolute Fehler (im Durchschnitt geringer als 0,1%) kann kaum einen Schatten auf die Genauigkeit der vorliegenden Methode werfen.

Tabelle II.

Vergleich der alten und neuen Variante der Penfield-Methode.

Nr.	Benennung	F in % absolut trockener Substanz				
		Alte Variante	Neue Variante		Durchschnitt.	Unterschied
			1. Best.	2. Best.		
	Phosphorite					
1	Fundort: Tschuwash.....	3,65	3,54	3,60	3,57	— 0,08
2	„ Jedorjewsk Prt.					
	Hor.	3,28	3,14	3,24	3,19	— 0,09
3	„ Wjatka	2,65	2,51	2,53	2,52	— 0,13
4	„ Jedorjewsk					
	Rz. Hor.	2,48	2,33	2,39	2,36	— 0,12
5	„ Izjum	2,16	2,18	2,10	2,14	— 0,02
6	„ Orsk	2,02	1,96	2,02	1,99	— 0,03
7	„ Schygyr	1,87	1,68	1,76	1,70	— 0,17
8	„ Brjansk	1,82	1,67	1,64	1,66	— 0,16
9	„ Orsk	1,29	1,19	1,23	1,21	— 0,08
10	„ Podolia	0,57	0,61	0,59	0,60	+ 0,03
	Apatite					
11	Fundort: Chibiny					
	Flot. Konzent. . .	3,25	3,24	3,20	3,22	— 0,03
12	„ „ Kleinkörn.					
	Apatit.	3,08	2,96	3,10	3,03	— 0,05
13	„ „ Apatit-					
	Nephel. Erz.	2,18	2,14	2,22	2,18	0,00
					Durchschnitt . .	0,08

Die vorliegende technisch bedeutend einfachere und was die Hauptsache ist, in der Ausführung sehr schnelle und daher billige Methode der Bestimmung in Rohmaterialien und Düngern, erleichtert die Arbeit der Analytiker und gestattet die eingehende Untersuchung einer Reihe Fragen über die Verbreitung und Anwendung eines theoretisch und praktisch so wichtigen Elements wie Fluor.

Zusammenfassung,

Die vorliegende neue Variante der Methode von Penfield zur gesamten Fluorbestimmung in Phosphaterzen und Düngern weist im Vergleich mit ihrer älteren Modifikation (von S. N. Rosanow ausgearbeitet) folgende Vorteile auf.

1. Die Dauer der Phosphatzersetzung und Fluorabtreibung wird von 5 bis auf 2½ Stunden verkürzt.

2. Die Zersetzung erfolgt in einem einfachen 200 ccm-Kolben mit flachem Boden.

3. Die Erhitzung vollzieht sich nicht im Paraffinbad im Digestorium, sondern auf einer Asbestplatte direkt auf dem Laboratoriumstisch.

4. Die ganze Apparatur wird vereinfacht: Waschflasche mit KOH und U-Rohr mit CaCl_2 sind weggefallen; das Rohr mit Glasperlen und beide Péligot-Röhren sind wesentlich kleiner.

5. Die Luft wird mit Hilfe eines einfachen Aspirators hindurchgesaugt anstatt der früher notwendigen Wasserstrahlpumpe.

6. Durch alle diese konstruktiven technischen Vereinfachungen wird die Dauer einer Einzelanalyse auf die Hälfte abgekürzt (die Analyse dauert ungefähr 4 Stunden). Dabei bekommt der Analytiker die Möglichkeit, mit einer größeren Apparatenzahl gleichzeitig zu arbeiten (wie z. B. bei CO_2 -Bestimmung nach der Methode von Fresenius-Classen) und auf diese Weise seine Leistungsfähigkeit zu steigern.

Nachweis und Bestimmung des Goldes mit Hilfe von Kohlenoxyd.

Von

Rodica N. Costeanu.

[Eingegangen am 8. Mai 1935.]

Kohlenoxyd hat die Eigenschaft Goldchloridlösungen zu kolloiden Goldlösungen zu reduzieren.

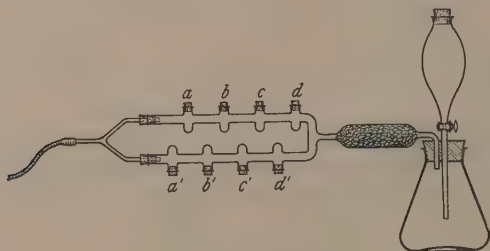


Abb. 29.

Mit Goldchlorid getränktes Filtrierpapier wird im Kohlenoxydstrom purpurrot, weil das kolloid abgeschiedene Gold sich in den Poren niederschlägt. Die Färbung ist um so kräftiger, je konzentrierter die Goldchloridlösung ist.

Auf dieser Eigenschaft beruht die Bestimmung des Goldgehaltes mittels Kohlenoxyds.

Es wird folgendermaßen verfahren: In dem in Abb. 29 dargestellten Apparat wird Kohlenoxyd erzeugt. Man beschickt die 75 ccm fassende Flasche mit 3 ccm Ameisensäure und fügt dann durch den Scheidetrichter

tropfenweise 15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Das Gemisch wird mittels einer kleinen Flamme zeitweise erwärmt. So lassen sich ungefähr 2 l Kohlenoxyd erzeugen. Das Gas streicht zwecks Trocknung durch ein wagrechtes, mit Glasperlen gefülltes Glasrohr. Die Oberfläche der Glasperlen ist mit einer Schicht Phosphorpentoxyd bedeckt. In die seitlichen Rohrteile a, b, c, d usw. des zweiarmligen Rohres, durch das der getrocknete Kohlenoxydstrom streicht, werden kleine Streifen Filtrierpapier gegeben, die vorher mit Goldchloridlösungen bekannter Konzentration getränkt worden sind (Vergleichslösungen). Dann werden diese Rohrteile mit passenden Kautschukstopfen verschlossen.

Vergleichslösung 1

Vergleichslösung 2

Vergleichslösung 3

Vergleichslösung 4

Vergleichslösung 5



Abb. 30.

Colorimetrische Skala.

In die Rohrteile des anderen Rohrrarmes a', b', c', d' usw. werden ebenso Streifen von Filtrierpapier gelegt, die jedoch mit der Lösung getränkt worden sind, die man durch Auflösen eines kleinen Teiles des zu untersuchenden Gegenstandes in Königswasser erhält. Die Konzentration dieser Lösung entspricht irgendeiner der Vergleichslösungen.

Durch Einwirkung des Kohlenoxyds färben sich die in den Vergleichslösungen getränkten Streifen purpurrot in verschiedener Intensität, und man erhält so eine colorimetrische Skala (Abb. 30). Ebenso färben sich die Streifen, die mit der zu untersuchenden Lösung getränkt worden sind. Durch Vergleichen ihrer Farbintensität mit der colorimetrischen Skala kann man den Goldgehalt der Probe bestimmen.

Der Überschuß an Kohlenoxyd wird aus dem Apparat in ammoniakalische Kupferchloridlösung geleitet, wo er absorbiert wird.

Die Bereitung der Vergleichslösungen.

Man löst 25 *mg* reines Gold in Königswasser und dampft ein. Das erhaltene Goldchlorid wird nachher in 25 *ccm* Wasser gelöst. Diese

Lösung, die 1 *mg* Gold im *ccm* enthält, wird in 5 gleiche Teile (je 5 *ccm*) geteilt. Davon wird ein Teil auf 10 *ccm*, ein anderer auf 20 *ccm*, wieder ein anderer auf 40 *ccm* und schließlich einer auf 80 *ccm* mit Wasser verdünnt.

Diese Lösungen weisen nun verschiedenen Gehalt auf, und zwar enthält: — — Lösung 1 je 1 *ccm* 1 — *mg* Gold

„	2	„	1	„	0,5	„	„
„	3	„	1	„	0,25	„	„
„	4	„	1	„	0,125	„	„
„	5	„	1	„	0,0625	„	„

Aus diesen Lösungen können auch andere bereitet werden mit einem Gehalt an Gold, der zwischen dem der oben genannten Lösungen liegt.

Arbeitsgang: Von dem zu untersuchenden Gegenstand werden mit einer feinen Feile 25 *mg* abgefeilt und dann einige Minuten mit Salpetersäure gekocht, um Kupfer und Silber aus der Legierung zu entfernen.

Das zurückgebliebene Gold wird in Königswasser aufgelöst, das durch Eindampfen erhaltene Goldchlorid in Wasser aufgenommen und auf 25 *ccm* verdünnt. Mit dieser Lösung werden Streifen von Filtrierpapier getränkt; diese läßt man dann ein wenig an der Luft trocknen und bringt sie noch feucht in die seitlichen Rohrteile a', b', c', d' usw. In die seitlichen Rohrteile des anderen Rohrarmes (a, b, c, d usw.) werden Filtrierpapierstreifen gelegt, die mit den Vergleichslösungen getränkt worden sind. Nachher verschließt man die Rohrteile gut mit Kautschukstopfen und leitet 20—30 Minuten lang Kohlenoxyd durch. Die auf den Streifen hervorgerufene Färbung, die mit der Probelösung erhalten wurde, wird mit den Färbungen der mit den Vergleichslösungen getränkten Streifen verglichen. So kann man den Goldgehalt des untersuchten Gegenstandes bestimmen, und zwar den Gehalt an reinem Gold in 1000 Teilen der Lösung.

Als Beleg seien zwei Ergebnisse angeführt:

1. Es ergab ein untersuchter Ring nach der beschriebenen Behandlung am Probestreifen eine Färbung, die der des Streifens der Vergleichslösung 2 glich. Diese Vergleichslösung enthält 0,5 *mg* Gold im *ccm*, also 500 *mg* Gold im *l*. Der untersuchte Ring hatte demnach 12 Karat.

2. Ebenso ergab ein Goldkettchen nach dem beschriebenen Verfahren einen Probestreifen mit einer pupurroten Färbung, die der Färbung des Streifens der Vergleichslösung 3 glich. Diese Vergleichslösung enthält 0,25 *mg* im *ccm*, also 250 *mg* im *l*. Der untersuchte Gegenstand war demnach 6karätig.

Cernăuți, Universität, Anorganisch-Chemisches Institut.

Das Titrieren der Jodide in An- oder Abwesenheit von Chloriden und Bromiden mit Jodstärke als Indikator.

Von

Eugen Chirnoagă.

[Eingegangen am 3. Juni 1935.]

I. M. Kolthoff¹⁾ hat als erster gezeigt, daß man Jodide titrieren kann, indem man sich der Jodstärke in folgender Weise bedient: Man führt in die Jodidlösung etwas Kaliumjodat und einige Tropfen 4 n-Schwefelsäure ein (anstatt des Jodates kann man auch etwas verdünnte alkoholische Jodlösung verwenden); die Lösung färbt sich durch das unter diesen Umständen in Freiheit gesetzte Jod schwach gelb. Darauf gibt man einige *ccm* 0,2%ige Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-AgNO₃-Lösung bis zur Gelbfärbung des Niederschlags.

Um die Einführung des Jods von außen in die Jodidlösung durch Hinzufügen von Jodat oder alkoholischer Jodlösung zu vermeiden, habe ich die Methode von Kolthoff in folgender Weise abgeändert: Man gibt zu der Jodidlösung 1—2 Tropfen einer bei Zimmertemperatur gesättigten Ferrisulfatlösung; durch die Oxydation eines kleinen Teiles der Jodidlösung wird eine genügende Menge Jod freigemacht, so daß sich die Jodidlösung gelb färbt. Dann führt man Stärkelösung ein und titriert mit 0,1 n-AgNO₃-Lösung. Während des Titrierens geht die Farbe von Blau in Grün über und gegen das Ende wird das niedergeschlagene Silberjodid durch Adsorption der Jodstärke grün gefärbt. Knapp vor dem Äquivalenzpunkt wird der Niederschlag orangegelb, im Äquivalenzpunkt jedoch bekommt er die dem Silberjodid charakteristische gelbe Färbung. Zum Vergleich kann man sich des Niederschlags einer vorhergehenden Titrierung bedienen. In dieser Weise kann man Jodidlösungen jeder Konzentration, sogar bis zu *m*/500 mit einem Fehler von 0,1—0,2% titrieren.

Arbeitsweise: Für je 10 *ccm* 0,1 m-Jodidlösung fügt man 1 bis 2 Tropfen gesättigter Ferrisulfatlösung zu: man schüttelt und setzt 2 *ccm* 0,4%ige Stärkelösung zu. Zu sehr verdünnten Jodidlösungen muß man mehr Ferrisulfattropfen hinzugeben, bis die Lösung schwach gelb wird.

Das Titrieren des Jodids gelingt nach dieser Methode sehr gut, nicht nur in neutralen, sondern auch in schwach oder stark sauren Lösungen.

Wenn aber die Lösung nicht nur Jodide, sondern auch Chloride oder Bromide, oder beide enthält, kann man die obige Arbeitsweise nicht mehr verwenden. Der Farbenübergang findet dann nicht mehr im Äquivalenzpunkt, sondern viel später statt, um so später, je mehr Chloride

¹⁾ Pharm. Weekbl. 54, 761 (1917); 58, 917 (1921); vergl. diese Ztschrift. 72, 382 (1927).

und Bromide vorhanden sind. In diesem Fall empfiehlt Kolthoff¹⁾, die Titrierung des Jodids in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, also in alkalischer Lösung, durchzuführen.

Ich habe gefunden, daß man das Jodid in zufriedenstellender Weise in Gegenwart von Natriumacetat titrieren kann, wenn die Jodidlösung nur Chloride (aber keine Bromide) enthält.

So wie bei reinen Jodidlösungen fügt man 1—2 Tropfen Ferrisulfatlösung zu, 2 *ccm* 0,4%ige Stärkelösung und 10 *ccm* 2 m-Natriumacetatlösung. Bevor man die letzten 2—3 Tropfen AgNO₃-Lösung hinzufügt, schüttelt man das Gemisch gut durch. In Tabelle I teile ich die in einer Reihe von Versuchen erhaltenen Resultate mit.

Tabelle I.

Angewendet KJ 0,1 m-Lösung <i>ccm</i>	Angewendet KCl 0,1 m-Lösung <i>ccm</i>	Verbraucht für KJ 0,1 m-AgNO ₃ -Lösung <i>ccm</i>	Verbraucht für KCl 0,1 m-AgNO ₃ -Lösung <i>ccm</i>
10,02	2,01	10,02	—
10,02	4,01	10,02	—
10,02	6,00	10,03	6,00
10,02	8,00	10,06	8,00
10,02	10,02	10,02	10,02
10,02	20,03	10,04	—
10,02	30,00	10,08	—
8,03	10,00	8,05	10,01
5,98	10,00	6,06	10,03
3,99	10,04	4,09	10,05
2,00	10,02	2,07	10,02
1,00	10,00	1,10	—

In Tabelle II (S. 341) finden sich die Resultate einer Reihe von Versuchen, bei denen anstatt Natriumacetat bei jeder Titrierung 5 *ccm* 2 n-Ammoniumcarbonatlösung verwendet wurden.

Aus dem Vergleich dieser beiden Tabellen ersieht man, daß die Titrierung des Jodids in Gegenwart von Chloriden mit demselben Fehler vor sich geht, einerlei, ob man Natriumacetat oder Ammoniumcarbonat verwendet; so lange sich das Chlorid in höchstens gleichem Verhältnis mit dem Jodid befindet übersteigt der Fehler 0,2—0,3% nicht; wenn die Menge des Chlorids in der Lösung doppelt so groß wird, wie die des Jodids, so wird der Fehler der Titrierung 0,05—0,10 *ccm*. Der Fehler ist in allen Fällen positiv.

Wenn man die Titrierung des Jodids im Gemisch mit Chloriden in Gegenwart von Natriumacetat durchführt, hat man den Vorteil, auch das Chlorid sehr leicht bestimmen zu können: man filtriert den Jodidnieder-

¹⁾ Pharm. Weekbl. 62, 1309 (1925); vergl. diese Ztschrft. 72, 382 (1927).

schlag ab, wäscht ihn dreimal mit destilliertem Wasser, fügt dem Filtrat 2—3 *ccm* einer Ferro-Ferrieyanidlösung als Indikator¹⁾ zu und titriert das Chlorid mit AgNO_3 -Lösung bis zur Entfärbung des Niederschlags.

Tabelle II.

Angewendet		Verbraucht für
KJ 0,1 m-Lösung <i>ccm</i>	KCl 0,1 m-Lösung <i>ccm</i>	KJ 0,1 m- AgNO_3 -Lösung <i>ccm</i>
10,02	2,00	10,02
10,02	4,00	10,02
10,02	6,00	10,04
10,04	8,00	10,05
10,06	10,00	10,08
8,01	10,00	8,02
6,01	10,00	6,06
4,01	10,00	4,05
2,00	10,00	2,05
12,03	20,00	12,13

Wenn sich aber neben den Jodiden auch Bromide in der Lösung befinden, dann kann die Titration nicht mehr in Gegenwart von Natriumacetat durchgeführt werden, da der Farbumschlag viel später als im Äquivalenzpunkt stattfindet. In diesem Falle erhält man, wie Kolthoff²⁾ gezeigt hat, zufriedenstellende Resultate, wenn man beim Titrieren Ammoniumcarbonat hinzufügt. Während aber in der Methode von Kolthoff der Umschlag zu früh stattfindet und einen negativen Fehler von 0,6% mit sich bringt, ist in der von mir vorgeschlagenen Methode der Fehler immer positiv. In Tabelle III (S. 342) sind die Resultate einer Reihe von Analysen von Jodid-Bromidgemischen in verschiedenen Verhältnissen wiedergegeben; die Titrierung fand in allen Fällen in Gegenwart von 5 *ccm* 2 n-Ammoniumcarbonatlösung statt.

Während man die letzten Tropfen AgNO_3 -Lösung hinzufügt, schüttelt man das Gemisch kräftig durch und beendet das Titrieren, wenn der Niederschlag eine grünlich-gelbe Färbung angenommen hat.

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß der Fehler der Titrierung 0,2—0,4% ist, so lange die Menge des Bromids im Verhältnis zu der des Jodids gleich oder etwas größer ist; wenn aber die Menge des Bromids zweimal größer wird, so ist der mittlere Fehler + 0,05 *ccm* 0,1 m- AgNO_3 -Lösung und, wenn wir diese Korrektur anwenden, können wir auch dann noch zufriedenstellende Resultate erhalten.

Ich habe ferner beobachtet, daß die Resultate die gleichen bleiben, wenn man eine 1,5 n-, 2 n- oder gar gesättigte Ammoniumcarbonatlösung verwendet.

¹⁾ E. Chirnoagă, diese Ztschrft. 101, 31 (1935). — ²⁾ a. a. O.

Tabelle III.

Angewendet		Verbraucht für
KJ 0,1 m-Lösung ccm	KBr 0,1 m-Lösung ccm	KJ 0,1 m-AgNO ₃ -Lösung ccm
9,98	2,00	10,02
10,02	3,00	10,02
10,03	5,00	10,05
10,04	6,00	10,07
10,06	8,00	10,10
9,98	10,00	10,02
10,02	8,00	10,04
7,98	10,00	7,98
6,01	10,00	6,04
3,99	10,00	4,04
2,00	10,00	2,06
1,01	10,00	1,05
1,00	20,00	1,08

Die reinen Jodidlösungen können in Gegenwart von Natriumacetat in jeder Verdünnung sehr genau titriert werden, während dies in Gegenwart von Ammoniumcarbonat nur bis zu einer Mindestkonzentration von 0,05 m mit zufriedenstellenden Resultaten möglich ist; bei größeren Verdünnungen wird der Fehler bedeutend.

Tabelle IV.

Angewendet 0,1 m-KJ-Lösung ccm	Verbraucht 0,1 m-AgNO ₃ -Lösung ccm
2,00 + 10 ccm Wasser + 5 ccm 2 n-(NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung	2,00
2,00 + 20 „ „ + „ „	1,99
1,00 + 20 „ „ + „ „	0,94
1,00 + 50 „ „ + „ „	0,82
1,00 + 20 „ „ + 10 ccm m-Acetatlösung	1,00
1,00 + 50 „ „ + „ „	1,00

Zusammenfassung.

Es wird eine Abänderung der Methode von Kolthoff für die Titrierung von Jodiden mit Jodstärke als Indikator vorgeschlagen. Außer der Vereinfachung, daß man das Jod nicht mehr von außen in die Jodidlösung einführen muß, bedeutet die so abgeänderte Methode auch kleinere Fehler und bietet den Vorteil, daß man das Chlorid aus einem Chlorid-Jodidgemisch sofort und genau titrieren kann.

Bukarest, Laboratorium für analytische Chemie der Polytechnischen Hochschule.

Eine gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Selenaten.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie
der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 3. Juni 1935.]

Bei der konduktometrischen Bestimmung des Selenats haben wir mit Ba-Ion wie Pb-Ion dieselbe Genauigkeit erzielt¹⁾.

Bei einer gravimetrischen Methode bietet das Pb-Ion Vorteile aus folgenden Gründen:

Erstens ist das Bleiselenat unlöslicher wie das betreffende Ba-Salz. Die Bestimmung geschieht zwar in alkoholischer Lösung, aber ein 30—35%iger Alkohol ist hinreichend. Zweitens setzt sich PbSeO_4 beim Kochen rasch ab als ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich leicht und gut filtrieren und auswaschen läßt, während das unter denselben Bedingungen abgeschiedene Ba-Salz mikrokristallinisch und schwer zu filtrieren ist.

Aus diesen Gründen bleibt für die gravimetrische Bestimmung der Selenate eine Bleinitratlösung das beste Reagens.

Zu der Lösung, die das zu analysierende Selenat enthält und etwa 0,01 m ist, wird bei Siedehitze tropfenweise eine 0,5 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in geringem Überschuß zugesetzt (0,1—0,2 ccm Überschuß). Es bildet sich sofort ein krystallinischer Niederschlag. Die Lösung wird noch ein paar Sekunden unter Umrühren im Sieden erhalten. Dann unterbricht man das Erhitzen und setzt so viel konz. Alkohol zu, daß die Lösung 30—35% Alkohol enthält. Man bedeckt das Glas mit einem Uhrglas und läßt bei gewöhnlicher Temperatur 4—5 Stunden erkalten; in den ersten Stunden wird ab und zu umgerührt.

Nach dieser Zeit filtriert man durch einen Porzellanfiltertiegel B_2 und wäscht das Reagens aus dem Niederschlag mit 30%igem Alkohol unter Dekantieren aus. Zuletzt wäscht man mit 3 ccm konz. Alkohol und 1 ccm Äther nach, läßt einige Minuten im Vakuum stehen und wägt.

Bei der Filtration wird ein „RIE“-Apparat²⁾ benutzt, der die Trennung und Wiedergewinnung der Auswaschflüssigkeiten ermöglicht.

Die in den Tabellen mitgeteilten Werte geben die Genauigkeit der Methode an, die gegenüber den bis jetzt bekannten volumetrischen Methoden noch den Vorteil besitzt, rasch ausführbar zu sein.

¹⁾ Diese Ztschrft. **102**, 28 (1935). — ²⁾ Diese Ztschrft. **89**, 198 (1932).

Bemerkungen. Es ist für die Genauigkeit der Bestimmung wichtig, daß ein großer Überschuß an Reagens vermieden wird, da PbSeO_4 eine ausgesprochene Adsorptionsfähigkeit besitzt. Aus demselben Grund wird das Reagens tropfenweise zugesetzt und die Fällung vor der Filtration nicht zu lange stehen gelassen; 4—5 Stunden genügen.

Der Umrechnungsfaktor ist 0,40867 ($\log 1,61138$).

Tabelle.

10 ccm Na_2SeO_4 -Lösung verschiedener Konzentration wurden mit 0,5 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gefällt.

Gewogen PbSeO_4	Gefunden Na_2SeO_4	Gegeben Na_2SeO_4	Gewogen PbSeO_4	Gefunden Na_2SeO_4	Gegeben Na_2SeO_4
0,1840	0,09935	0,09960	0,1792	0,09676	0,09672
0,1844	0,09957	„	0,1793	0,09681	„
0,1843	0,09951	„	0,1287	0,06949	0,06948
0,1844	0,09957	„	0,1282	0,06922	„
0,1842	0,09946	„	0,1285	0,06939	„
0,1792	0,09676	0,09672	0,1287	0,06949	„
0,1790	0,09665	„	0,1286	0,06944	„
0,1793	0,09681	„			

Über die potentiometrische Phosphatbestimmung.

Von

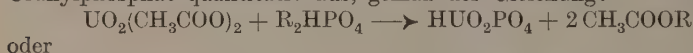
J. A. Atanasiu und A. J. Velculescu.

[Eingegangen am 6. Juni 1935.]

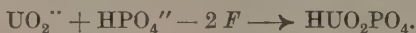
Die bisherigen Arbeiten über die potentiometrische Phosphatbestimmung beschränken sich auf Versuche von S. Bodforrs¹⁾, welcher als Bestimmungsmethode die Fällung mit Uranylacetat angegeben hat bei Verwendung von Platin oder Quecksilber als Indikatorelektrode in Gegenwart eines Mercurosalzes.

Wir haben uns mit dieser Methode etwas näher beschäftigt und im einzelnen das Verhalten der drei Ionen der Orthophosphorsäure untersucht.

Nach den Angaben der Literatur fällt Uranylacetat unabhängig davon, welches Phosphat angewendet wird, stets dasselbe zweibasische Uranylphosphat quantitativ aus, gemäß der Gleichung:

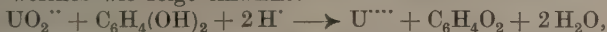


oder



¹⁾ Svensk. Kem. Tidskr. 37, 296 (1925); vergl. diese Ztschrft. 70, 145 (1927).

Wenn (H') während der Titration konstant bleibt, so ändert sich plötzlich das Potential bei einem Überschuß an Uranylsalz. Bodforrs erhielt gute Ergebnisse nur bei Zusatz einer gewissen Menge von Hydrochinon, welches wie folgt einwirkt:



wobei die Genauigkeit der Titration erhöht wird, was aber nach Bodforrs noch besser mit Kaliumferrocyanid erreicht werden soll. Nach Bodforrs erhält man die besten Ergebnisse mit einer Quecksilberelektrode bei 70° C und im Beisein von Hg_2SO_4 .

Unsere Titrationsapparatur besteht aus der gewöhnlichen Boutty-schen Potentiometeranordnung¹⁾ mit einem Capillarelektrometer als Nullinstrument.

Als Elektroden der Titrationszelle benutzten wir die von uns in verschiedenen früheren Arbeiten²⁾ verwendete bimetallische Anordnung, welche auf unseren Vorschlag aus dem Paar Platin-Nickel besteht, wobei das Platin in Anwesenheit von H-Ionen immer den positiven Pol bildet ($p_H < 7$).

Parallel mit diesen Versuchen befaßten wir uns auch mit dem klassischen Platin-Kalomelsystem, sowie auch mit dem System Platin-Quecksilber.

Die Titrierflüssigkeit war eine 0,1 m-Uranylacetatlösung. Ihr Titer wurde durch Ausfällen des Urans mit Ammoniak gravimetrisch bestimmt. Die Acidität der essigsäuren Lösung entsprach ungefähr einem p_H -Wert von 6.

Die Titration des einbasischen Kaliumphosphats.

Es wurde eine 0,1 m- KH_2PO_4 -Lösung in einer Konzentration von 5—10 ccm auf 100 ccm Flüssigkeit mit Platin-Nickelelektroden verwendet.

Unter diesen Bedingungen besitzt das monobasische Phosphat eine genügende Acidität, p_H -Wert etwa 6, so daß das Anfangspotential durch die ersten eingeführten Tropfen der Uranylacetatlösung nicht beeinflusst wird.

Bei Benutzung einer einfachen monobasischen Phosphatlösung ist der Knickpunkt gänzlich verdeckt. Anfänglich erhält man einen größeren oder kleineren Potentialsprung infolge des Zusatzes von H-Ionen, später fällt das Potential allmählich ohne irgend eine Unterbrechung anzuzeigen.

Dasselbe ereignet sich beim Arbeiten mit einer 40%igen alkoholischen Lösung.

Bei Anwendung einer 0,5—1%igen Hydrochinon enthaltenden Lösung aber erhält man einen eindeutigen Knickpunkt, welcher dem Uranylsphosphat im Verhältnisse:



¹⁾ R. Audubert, Cours d'Electrochimie, S. 55 (1924). — ²⁾ Diese Ztschrft. 85, 120 (1931); 90, 285 (1932).

Der Knickpunkt ist um so deutlicher, je höher die Temperatur ist. Die beste Temperatur liegt bei 70° C.

Der Potentialabfall beträgt ungefähr 200 Millivolt, wie man aus Tabelle I leicht ersehen kann, wo der Titrationsverlauf von 5 ccm 0,1 m-KH₂PO₄-Lösung mit Uranylacetat bei etwa 70° C und mit Platin-Nickel-elektroden angegeben wird.

Tabelle I.

5 ccm 0,1 m-KH ₂ PO ₄ -Lösung t = 70°; p _H = 6; Elektroden : Pt-Ni												
ccm Reagens	0	1	2	3	4	4,5	4,7	4,8	4,9	5	5,2	6
Millivolt	384	450	530	525	520	510	504	498	480	290	270	256
d ₁ -d ₀	+66	+80	-5	-5	-10	-6	-6	-18	-190	-20	-14	

Das Lösungspotential stellt sich zu Beginn der Titration ziemlich schwierig ein, besonders wenn man gleich am Anfang das Hydrochinon zusetzt. In diesem Falle fällt das Potential allmählich, besonders wenn auch die Lösung fast neutral ist. Aus diesem Grunde ist der Zusatz des Hydrochinons gegen Ende der Titration vorzuziehen.

Der Potentialsprung hängt auch von der zugesetzten Hydrochinonmenge ab; unseren Versuchen zufolge liegt die optimale Zusatzmenge zwischen 0,5—1 g-% der Lösung.

Wie sich aus Tabelle I ergibt, ist die Titrationskurve fast die ganze Zeit aufsteigend, senkt sich leicht in der Nähe des Endpunktes, um dann plötzlich zu fallen.

Die Titration muß langsam vorgenommen werden, damit das Potential Zeit hat, sich zu stabilisieren, da im gegenteiligen Falle der Endpunkt überschritten werden kann.

Es ist von Bedeutung, zu erfahren, daß fast alle Oxyphenole denselben Dienst leisten wie das Hydrochinon. So versuchten wir Pyrogallol, Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin. Die gewonnenen Ergebnisse finden sich in Tabelle II (S. 347) zusammengefaßt.

Pyrogallol und Brenzcatechin geben ebensogute Ergebnisse wie Hydrochinon. Die andern zwei ergeben viel schwächere Potentialabfälle, besonders das Phloroglucin.

In Anwesenheit von Kaliumferrocyanid konnten wir im Gegensatz zu den Bodforrsschen Beobachtungen nicht zum Ziel gelangen, weil das Uranylferrocyanid vor dem Phosphat ausfällt.

Ebenso erhielten wir bei Verwendung der Platin-Quecksilber-elektroden einen genügend deutlichen, aber viel schwächeren Knickpunkt als bei den von uns in Tabelle I zusammengefaßten Versuchen. In Tabelle III (S. 347) geben wir den Titrationsverlauf mit Platin-Quecksilberelektroden an.

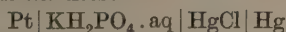
Tabelle II.

5 ccm 0,1 m-NH ₄ H ₂ PO ₄ -Lösung; t = 60°; p _H = 6; Elektroden: Pt-Ni							
Pyrogallol		Brenzcatechin		Resorein		Phloroglucin	
ccm Reagens	Millivolt	ccm Reagens	Millivolt	ccm Reagens	Millivolt	ccm Reagens	Millivolt
0	240	0	440	0	560	0	640
1	310	1	480	1	585	1	640
2	360	2	520	2	600	2	634
3	390	3	520	3	600	3	634
4	390	4	520	4	600	4	630
4,5	380	4,5	510	4,5	600	4,5	614
4,8	370	4,8	500	4,8	595	4,8	610
4,9	360	4,9	484	4,9	590	4,9	600
5	170	5	330	5	500	5	540
5,2	164	5,2	324	5,2	494	5,2	500
5,5	164	5,5	320	5,5	480	5,5	500
6	164	6	320	6	470	6	500

Tabelle III.

5 ccm 0,1 m-KH ₂ PO ₄ -Lösung; 1% Hydrochinon; t = 60°; p _H = 6; Elektroden: Pt-Hg									
ccm Reagens	0	2	3	4	4,5	4,9	5	5,2	5,5
Millivolt	140	120	112	—	104	108	80	68	64

Bei Anwendung des klassischen Platin-Kalomelektrodensystems zur Titration erhielten wir schließlich nur negative Ergebnisse. Das Anfangspotential des Elementes:



stellt sich bei 60 Millivolt ein (Pt ist negativer Pol). Während der Titration steigt es auf 80 Millivolt, um hernach um einige Millivolt zu fallen, ohne den geringsten Potentialsprung zu zeigen.

Folglich ist unter allen verwendeten Elektrodensystemen das beste das von uns verwendete Platin-Nickelsystem.

Fremdsalze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Ammoniums beeinträchtigen nicht im geringsten die Lage des Knickpunktes. Eine Ausnahme bildet nur das Ammoniumrhodanid, welches die Platinelektrode vergiftet und vollkommen unempfindlich macht. Eine solche Elektrode kann nicht weiter verwendet werden.

Um gute Ergebnisse zu erzielen, ist es ratsam, die Elektroden ab und zu mit warmer verdünnter Salpetersäure zu waschen und mit destilliertem Wasser gut abzuspülen. Diese Feststellung betrifft übrigens alle Phosphat-titrationen.

Die Titration des zweibasischen Kaliumphosphats.

Wir arbeiteten mit 5—6 *ccm* 0,1 *m*-K₂HPO₄-Lösung, auf 100 *ccm* verdünnt. Die Reaktion des Phosphates ist fast neutral.

Indem wir mit einer einfachen Lösung bei 60—70° arbeiteten, erhielten wir einen Knickpunkt bei 50 Millivolt für 0,1 *ccm* Reagens, ohne daß die Anwesenheit von Hydrochinon nötig wäre. Der Potentialsprung ist aber kleiner, was aus Tabelle IV gut ersichtlich ist.

Tabelle IV.

5 <i>ccm</i> 0,1 <i>m</i> -K ₂ HPO ₄ -Lösung; <i>t</i> = 70°; <i>p</i> _H = 7; Elektroden : Pt-Ni										
<i>ccm</i> Reagens	0	2	3	4	4,5	4,8	4,9	5	5,2	6
Millivolt	290	400	590	610	670	710	700	650		620

Bei Anwesenheit von 0,5—1% Hydrochinon ist der Potentialsprung viel deutlicher, was Tabelle V beweist.

Tabelle V.

5 <i>ccm</i> 0,1 <i>m</i> -K ₂ HPO ₄ -Lösung; <i>t</i> = 60°; <i>p</i> _H = 6—7; Elektroden : Pt-Ni										
<i>ccm</i> Reagens	0	2	4	4,5	4,8	4,9	5	5,1	6	
Millivolt	370	506	494	490	478	452	318	312	340	
<i>d</i> ₁ — <i>d</i> ₀	+ 136	— 12	— 4	— 12	— 26	— 134	— 6	— 2		

Auf alle Fälle ist der Potentialabfall geringer als beim einbasischen Phosphat. Die Titrationen führt man am besten bei 60—70° C aus.

Beim Arbeiten mit Hydrochinon ist es unbedingt nötig, die Lösung leicht anzusäuern, um einen *p*_H-Wert von 5,5—6 zu erhalten. In diesem Falle stellen sich die Anfangspotentiale ungefähr bei 370 Millivolt ein und die Titrationskurve zeigt eine normal aufsteigende Linie bis zu dem durch einen plötzlichen Potentialabfall angezeigten Endpunkt.

Wenn man bei Abwesenheit von Essigsäure arbeitet, so stellt sich das Anfangspotential des Elementes bei 130 Millivolt ein und bleibt so fast unverändert während der ganzen Titration.

Ein Überschuß an Essigsäure ist schädlich, weil er den Knickpunkt maskiert. Wie bei den einbasischen Phosphaten muß auch hier die Titration langsam vorgenommen werden.

Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Ammoniums stören nicht und verhindern auch nicht die Erscheinung des Knickpunktes.

Die Kalomelektrode gibt negative Ergebnisse, so wie beim einbasischen Phosphat.

Die Titration des dreibasischen Kaliumphosphats.

Wie in den vorhergehenden Fällen wurde mit 5—10 *ccm* 0,1 *m*-Phosphatlösung gearbeitet. Da die Reaktion des dreibasischen Phosphates

alkalisch ist, so war es unbedingt notwendig, die Lösung für die Titration anzusäuern.

Als Indikator wird hierzu Thymolblau verwendet, welches beim Ansäuern mit 10%iger Essigsäure bis zum Farbumschlag einen p_H -Wert von 5,5—6 anzeigt.

In einfacher oder alkoholischer Lösung kann man im Endpunkt keinen Potentialsprung erhalten.

Bei Anwesenheit von 0,5—1% Hydrochinon in saurer Lösung ($p_H = 5,5—6$), stellt sich das Anfangspotential bei ungefähr 500 Millivolt ein, wo es bis fast zum Endpunkt verbleibt, um dann plötzlich um 110 Millivolt bei Zusatz von 0,1 *cm*m Reagens zu fallen.

Von da an verläuft die Kurve fast parallel zur Abszissenachse.

Der Verlauf einer Titration ist aus Tabelle VI ersichtlich.

Tabelle VI.

5 <i>cm</i> 0,1 m- K_3PO_4 -Lösung; $t = 60^\circ$; $p_H = 6$; Hydrochinon 1%; Elektroden: Pt-Ni										
<i>cm</i> Reagens	0	1	2	3	4	4,5	4,9	5	5,2	6
Millivolt	500	506	510	502	490	485	474	360	326	326
$d_1 - d_0$	+6	+4	-8	-12	-5	-11	-114	-34	-0	

Die beste Titrationstemperatur liegt zwischen 60—70° C. Wie vorher muß die Titration langsam ausgeführt werden.

Beim Arbeiten mit der Kalomelelektrode unter gleichen Bedingungen konnten wir keine Potentialänderung im Endpunkt erreichen.

Unter Zusammenfassung der obigen Beobachtungen ergibt sich folgende Arbeitsmethode:

Die neutrale oder fast neutrale Phosphatlösung wird bei Anwesenheit von Thymolblau als Indikator mit 10%iger Essigsäure bis zu einem p_H -Wert von 5,5—6 schwach angesäuert.

Die Lösung wird hierauf auf 60—70° C erwärmt, das Hydrochinon zugefügt und langsam titriert, damit sich die Potentiale einstellen können.

Man erhält immer einen einzigen, der Proportion:

1 Mol $UO_2(CH_3COO)_2$ zu 1 Mol Orthophosphat

entsprechenden Potentialsprung, welcher auch den Endpunkt der Titration anzeigt.

Dieser Potentialsprung beträgt im Mittel 120 Millivolt.

Schlußfolgerungen.

1. Die elektrometrische Titration der Phosphate mit Uranylacetat zeigt die Bildung eines monobasischen Phosphates für die Mengen:

1 Mol Uranylacetat für 1 Mol Orthophosphat an.

Der Endpunkt wird durch einen Potentialabfall von 120 Millivolt angezeigt.

Die besten Titrationsbedingungen sind: 60—70° C und Ansäuern mit Essigsäure bis zu einem p_H -Wert von 5,5—6.

3. Die Anwesenheit von Hydrochinon ist zur Hervorhebung des Endpunktes in einer Menge von 0,5—1% unbedingt notwendig.

4. Die Titration muß langsam ausgeführt werden.

5. Die besten Ergebnisse erzielt man mit dem Platin-Nickelsystem.

6. Die Titration ist immer genau, und das Erscheinen des Endpunktes wird durch die Anwesenheit von Salzen der Alkalien, der alkalischen Erden und des Ammoniums weder verdeckt noch gestört.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Eine neue makro- und mikrogravimetrische Methode zur Bestimmung des Kupfers.

Von

G. Spacu und C. G. Macarovici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj (Rumänien).

[Eingegangen am 11. Juni 1935.]

In zwei früheren Arbeiten hat einer von uns¹⁾ einige sehr empfindliche Reaktionen zum Nachweis von Kupfer-Ionen in verschiedenen neutralen wäßrigen Lösungen bekannt gegeben. Diese Reaktionen gründeten sich auf die Bildung der Komplexverbindungen:



die als tiefblaue, flockige Niederschläge ausfallen.

Die Empfindlichkeit einiger dieser Reaktionen geht bis zu 1:500000, wie das damals angegeben wurde. Da durch diese Reaktionen eine quantitative Fällung der in neutraler wäßriger Lösung befindlichen Kupfer-Ionen erfolgt, so können die blauen Niederschläge auch nach dem Filtrieren und Glühen zu CuO, zur Bestimmung des Kupfers dienen.

Da aber die erhaltenen Niederschläge sehr voluminös sind, können sie mit gutem Erfolg nur dann ausgewaschen werden, wenn die Menge des in Lösung befindlichen Kupfers relativ klein ist, also höchstens 0,01 g Cu beträgt. Wenn sich neben den Kupfer-Ionen allerdings nur noch Ammonsalze vorfinden, dann ist das Waschen des Niederschlags nicht mehr unbedingt nötig; er kann direkt durch Glühen in CuO übergeführt werden.

Ausführung der Methode.

Die wäßrige Lösung des Kupfersalzes (von höchstens 0,01 g Cu) in 50—75 ccm Wasser, versetzt man in der Kälte mit 40—50 ccm einer

¹⁾ G. Spacu, diese Ztschrft. **67**, 31 (1925/26); Bull. Soc. Stiinte Cluj **3**, 16 (1924). — ²⁾ Bzd = Benzidin; Tld = Tolidin.

1%igen Rhodanammoniumlösung und fügt gleich darauf unter Umrühren 10—20 *ccm* einer 2%igen alkoholischen Benzidinlösung hinzu. Das Benzidin soll nur in einem kleinen Überschuß vorhanden sein, während die Rhodanammoniumlösung in 4—5fachem Überschuß zugesetzt werden kann. Beim Hinzufügen der Benzidinlösung bildet sich augenblicklich ein reichlicher Niederschlag von tiefblauer Farbe, der aus dem Ammin: $[\text{CuBzd}(\text{SCN})_2]$ besteht, und durch geringfügige Mengen von NH_4SCN und Benzidin verunreinigt ist. Der Niederschlag kann sofort durch ein quantitatives Papierfilter mit weiteren Poren filtriert werden. Er wird dann 4—5mal mit Wasser gewaschen und nach Verbringen des gesamten Niederschlags auf das Filter im Trockenschrank getrocknet und durch Glühen in CuO übergeführt. Selbstverständlich kann der Niederschlag auch naß im Tiegel erhitzt und geglüht werden. Aus der so erhaltenen Menge CuO wird dann der Kupfergehalt der Lösung ermittelt.

Die in der Tabelle I angegebenen Resultate zeigen die Genauigkeit dieser Methode an.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle I.

Makro- und Halbmikrobestimmungen mittels Benzidins.

Nr.	Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <i>g</i>	Gewogen CuO <i>g</i>	Gefunden Cu %	Berechnet Cu %	Differenz %
1	0,1978	0,0630	25,45	25,46	— 0,01
2	0,1594	0,0508	25,46	—	± 0,0
3	0,1140	0,0364	25,51	—	+ 0,05
4	0,1134	0,0361	25,43	—	— 0,03
5	0,1004	0,0320	25,46	—	± 0,0
6	0,0698	0,0223	25,52	—	+ 0,06
7	0,0582	0,01853	25,44	—	— 0,02
8	0,0554	0,017572	25,34	—	— 0,12
9	0,0396	0,012665	25,55	—	+ 0,09
Mittelwert:			25,46	—	+ 0,002

Bei Benutzung einer 2%igen alkoholischen Tolidinlösung an Stelle des Benzidins erhielten wir bei gleicher Arbeitsweise die in der Tabelle II (S. 352) angegebenen Werte.

Die Ergebnisse für Cu sind wie ersichtlich durchweg etwas niedriger als die im vorhergehenden Fall, und zwar deshalb, weil das tolidinhaltige Ammin $[\text{CuTld}(\text{SCN})_2]$ in wäbrigem Alkohol etwas löslich ist, so daß die erste Methode, die auf der Bildung des unlöslichen $[\text{CuBzd}(\text{SCN})_2]$ beruht, vorzuziehen ist.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle II.

Makrobestimmungen mittels Tolidins.

Nr.	Angewendet	Gewogen	Gefunden	Berechnet	Differenz
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	CuO	Cu	Cu	
	<i>g</i>	<i>g</i>	%	%	%
1	0,1856	0,0590	25,40	25,46	— 0,06
2	0,1500	0,0477	25,40	—	— 0,06
3	0,1406	0,0446	25,34	—	— 0,12
4	0,1257	0,0402	25,55	—	+ 0,09
5	0,1205	0,0382	25,32	—	— 0,14
6	0,1092	0,0344	25,17	—	— 0,29
7	0,0982	0,0310	25,22	—	— 0,24
8	0,0611	0,0193	25,23	—	— 0,23

Diese sehr empfindliche Reaktion mit Benzidin kann auch zur mikrochemischen Bestimmung des Kupfers benutzt werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Werte — alle Wägungen wurden dabei mit einer Kuhlmannschen Mikrowaage durchgeführt — zeigen ihre Genauigkeit an (Tabelle III).

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle III.

Mikrobestimmungen mittels Benzidins.

Nr.	Angewendet	An- gewendet	Gewogen	Gefunden	Differenz	Gefunden	Berechnet
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Cu	CuO	Cu		Cu	Cu
	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	<i>mg</i>	%	%
1	26,030	6,626	8,285	6,616	— 0,010	25,41	25,46
2	24,552	6,250	7,838	6,262	+ 0,012	25,50	—
3	20,988	5,343	6,675	5,333	— 0,010	25,41	—
4	15,960	4,063	5,070	4,050	— 0,013	25,38	—
5	15,930	4,0555	5,075	4,0544	— 0,001	25,45	—
6	11,366	2,8935	3,640	2,9080	+ 0,014	25,58	—

Für diese Mikrobestimmungen wurde das Kupfersalz in 20—25 *ccm* Wasser gelöst und mit 20—25 *ccm* der 1%igen Rhodanammoniumlösung und 4—6 *ccm* der 2%igen alkoholischen Benzidinlösung versetzt.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß sich der Farbton der blauen, durch Benzidin oder Tolidin gefällten Niederschläge nach dem Filtrieren, an der Luft mit der Zeit vertieft. Der Grund dazu ist wohl in einer Oxydation dieser Komplexverbindungen zu suchen, die jedoch auf die Bestimmung keinerlei Einfluß hat, da ja der Niederschlag durch Glühen in CuO übergeführt, also nicht als solcher gewogen wird.

Eine neue Methode zur Trennung und Bestimmung von Schwefel und Selen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

Eugenie Cheraskowa und L. Weissbruth.

Aus dem Institut für Kautschuk-Industrie in Moskau.

[Eingegangen am 20. Mai 1935.]

Diese Methode zur Trennung von Schwefel und Selen beruht auf der verschiedenen Beständigkeit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Na_2SeSO_3 gegenüber Formalin. Das erste Salz wird von Formalin nicht verändert, das zweite scheidet elementares Se ab.

Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Die Einwage¹⁾ der Substanz, die S und Se in elementarer Form enthalten muß, wird am Rückflußkühler durch 2stündiges Kochen in 100 ccm 10%iger Sulfitlesung gelöst. Hierbei geht S als $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Se als Na_2SeSO_3 in Lösung. Nach dem Abkühlen wird von unlöslichen Beimengungen abfiltriert. Zum Filtrat werden durch das Rohr des Rückflußkühlers 50 ccm Formalin zugegeben. Beim Erwärmen wird das Selensulfid zersetzt, die Lösung färbt sich rot und scheidet Selen ab. Nach Absitzen über Nacht wird durch ein Schottfilter filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird in einen anderen Kolben gebracht zur Bestimmung des Schwefels. Der Selniederschlag wird zur Entfernung von Eisenoxyd mit kalter Salzsäure (1:1) gewaschen. Das Natriumsulfid enthält oft Eisensalze: bei der Behandlung der Natriumsulfitlesung mit Formalin wird NaOH frei und das Eisen scheidet sich als Oxydhydrat aus. Nach dem Waschen mit Salzsäure wird mit heißem Wasser gewaschen bis zum Verschwinden der Cl⁻-Reaktion, dann mit Alkohol und Äther. Der Niederschlag wird bei 75–80° getrocknet und dann gewogen. Im Filtrat wird nach Zugabe von 20 ccm 20%iger Essigsäure durch Titration mit 0,1 n-Jodlösung der Schwefel bestimmt.

Diese Analysenmethode wurde für selenhaltige Gummimischungen ausgearbeitet und an einer Reihe von künstlichen Se-S-Mischungen geprüft.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Maßanalyse. Die Verwendbarkeit von metallischem Silber als Standard in der volumetrischen Analyse haben C. W. Foulk

¹⁾ Die Größe der Einwage ist abhängig vom Selengehalt des Musters. Für reines Se ist 0,1 g zu nehmen.

und L. A. Pappenhagen¹⁾ kritisch besprochen. Die Reindarstellung des Silbers erfolgt zweckmäßig auf folgendem Wege. Silbernitrat wird in salpetersaurer Lösung umkrystallisiert, die Krystalle werden abzentrifugiert, in Wasser gelöst und das Silber wird durch Zugabe einer Ammoniumformiatlösung (hergestellt durch Sättigen von frisch destillierter Ameisensäure mit gasförmigem Ammoniak) ausgefällt. Der ausgewaschene Silberniederschlag wird in einem Gemisch von Calciumcarbonat und Calciumnitrat (4:1) in einem Gebläse eingeschmolzen, wobei der Brennerkopf zuvor sorgfältig von Oxyden und Schmutzteilen zu reinigen ist. Zum Schluß richtet man die Gebläseflamme direkt auf das Silberkorn, um ein Einschließen von Sauerstoff zu verhindern und läßt es in der direkten leuchtenden Flamme erkalten. Die Silberkörner werden mit Bimssteinpulver gereinigt, sorgfältig gewaschen und in destilliertem Wasser aufbewahrt.

Für die Einstellung von Salzsäure wird ein Silberkorn in warmer verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbad in einer mit einem Glasstöpsel verschlossenen Flasche gelöst, die Lösung mit dem doppelten bis dreifachen Volumen destillierten Wassers verdünnt und aufgekocht, um die gebildeten Stickoxyde zu entfernen. Diese Lösung wird bei rotem Licht zu dem berechneten Volumen der etwa 0,3 n-Salzsäure zugegeben und der etwaige Salzsäure- oder Silbernitratüberschuß nach Stehen über Nacht und kräftigem Durchrühren auf nephelometrischem Wege bestimmt.

Die Verwendung von Pseudocumolsulfosäure als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie hat D. Tischtschenko²⁾ vorgeschlagen. Als Dihydrat besitzt sie das hohe Äquivalentgewicht von 236,19 und eine sehr hohe Dissoziationskonstante, so daß sämtliche Indikatoren angewendet werden können. Ein weiterer Vorteil ist die gute Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalisalze. Die Herstellung der Säure geschieht auf folgendem Wege:

Solventnaphtha wird nach ihrer Reinigung von Cumaron, Inden und Phenolen bei 12 mm Absolutdruck destilliert und die bei 56–59° siedende Fraktion mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure vermischt. Hierbei soll die Temperatur auf 90° steigen, anschließend erwärmt man die Lösung 1 Stunde lang auf dem siedenden Wasserbad. Zu je 1,5 l Lösung gibt man daraufhin 500 g Eis und nachfolgend 300 ccm Wasser zu, läßt stehen, filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert diese so lange aus Wasser um, bis sie einen Schmelzpunkt von 113–115° aufweisen und frei von Schwefelsäure sind. Die Trocknung des reinen Produktes erfolgt bei 40°. In verschlossenen Flaschen bleibt daraufhin das Dihydrat unverändert.

Die Verwendbarkeit von wasserfreiem Natriumcarbonat als Urtitersubstanz haben L. Waldbauer, D. C. McCann und

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 430 (1934). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 6, 1182 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2556 (1934).

L. F. Tuleen¹⁾ nachgeprüft. Mit Äthylalkohol ausgewaschenes und bei 110° getrocknetes, durch Zersetzung von Bicarbonat gewonnenes Natriumcarbonat besitzt als Urtitersubstanz eine genügende Reinheit. Unterhalb 450° findet keine Zersetzung desselben statt, ebenso geht unterhalb 375° keine Änderung der Krystallstruktur vorstatten. Verunreinigungen, die zu hohen Werten führen, beruhen auf einem Gehalt des Carbonats an Natriumoxyd oder Hydroxyd infolge zu hoher Zersetzungstemperatur des Bicarbonats.

Für die Durchführung photoelektrischer Titrationsen haben W. W. Russell und D. S. Latham²⁾ eine Apparatur der nebenstehend schematisch abgebildeten Form entwickelt. Diese besteht zunächst aus einem Holzkasten M von $52 \times 17 \times 17$ cm, der innen schwarz gestrichen ist und dessen Frontseite V aufgeklappt werden kann, um Lichtfilter in den Schlitz T zwischen der Photozelle L und dem

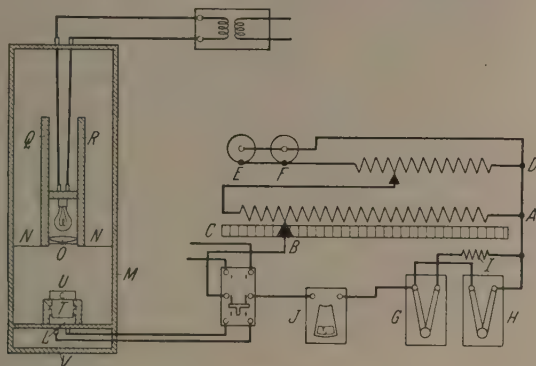


Abb. 31.

Titrationsgefäß U einführen zu können. Ferner werden durch die Seitenwandung von M zwei Glasrohre, in der Abb. nicht gezeichnet, eingeführt, von denen das eine zum Einleiten von kohlensäurefreier Luft in das Titrationsgefäß als Rührmittel dient, während das andere die Verlängerung der außerhalb von M befindlichen Büretten spitze zum Zuführen der Titrationsflüssigkeit nach U darstellt. Das Titrationsgefäß selbst faßt 60 ccm und besitzt planparallele Wände. Als Lichtquelle dient eine Scheinwerferlampe, die ebenso wie die Sammellinse O zwischen Q und R verschiebbar angeordnet ist. Vor O befindet sich eine Blende aus Karton zur Vermeidung von Lichteinstreuung. Die außerhalb von M befindliche Potentiometeranordnung besteht aus einem Schiebewiderstand A von 390 Ohm mit Schleifkontakt B, der sich auf einer Zentimeterskala C bewegen läßt. Ein zweiter Widerstand D von gleicher Größe ermöglicht eine Verbreiterung des Meßbereiches und ebenso eine Verschiebung der Ablesungen auf der Skala C in einen

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 336 (1934). -- ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 463 (1934).

geeigneten Meßbereich. Als Stromquelle dienen zwei Trockenelemente E und F; G und H sind die zugehörigen Schalter, von denen der eine mit einem 10000 Ohm-Widerstand I verbunden ist. Die Dämpfung des Galvanometers J erfolgt mittels eines Widerstandes von 2600 Ohm und eines Spulenwiderstandes von 1155 Ohm; die Meßtechnik selbst in der üblichen Weise nach der Poggendorfschen Methode, d. h. indem das Potentiometer und die Photozelle unter Verwendung des Galvanometers als Nullinstrument gegeneinander geschaltet werden. Für Säure-Alkali-Titrationen wird als Indikator Thymolblau verwendet. Der Endpunkt der Titration wird zwar um etwa 0,3—0,4 p_H -Einheiten zu früh angezeigt, infolge der Steilheit der Titrationskurve bedeutet dies jedoch lediglich einen Meßfehler von 0,05 *ccm* 0,001 *n*-Alkalilösung, so daß abgesehen von Mikrotitrationen der Fehler vernachlässigt werden kann. Im Falle von größeren Schwankungen in der Netzspannung wird die Lichtquelle zweckmäßig mittels eines Akkumulators betrieben.

In einem Beitrag zur systematischen Indikatorenkunde haben A. Thiel und G. Schulz¹⁾ über den Eiweißfehler des Methylorange in Gegenwart von Witte-Pepton, Casein und Ovalbumin berichtet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stehen in Einklang mit den Anschauungen von G. S. Hartley²⁾ über den Zusammenhang zwischen der Ionennatur der Kolloidmicellen und derjenigen der an ihnen adsorbierten Indikatorformen. Im einzelnen wurde die Verteilung des Indikators zwischen der dispersen Phase und der homogenen Lösung ermittelt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sprechen für eine Veränderlichkeit des Dispersitätsgrades mit der Verdünnung, und zwar sehr deutlich bei Casein, dagegen nur andeutungsweise beim Ovalbumin.

Die Ergebnisse der mit Pepton durchgeführten Versuche konnten noch nicht gedeutet werden. Während bei geringen Proteinkonzentrationen die normalen Isobathmensysteme des Methylorange auftraten, zeigten sich bei höheren Konzentrationen optische Anomalien, die auf eine qualitative Veränderung des Farbcharakters hindeuten, ohne daß diese Erscheinung an sich eine Erklärung findet. Bei hohen Eiweißkonzentrationen versagt nach den bisherigen Erfahrungen die optische Bathmetrie³⁾ weitgehend, vor allem bei Anwesenheit von Blutserum.

Die von E. W. Meeker und E. C. Wagner⁴⁾ kürzlich beobachtete Änderung der Acidität einer Borsäurelösung, die dazu führte, daß diese mit Methylrot keine Rosafärbung mehr ergab, konnten A. Eisner und E. C. Wagner⁵⁾ nicht bestätigen. Es zeigte sich vielmehr, daß das damals verwendete Wasser Verunreinigungen alkalischer Natur aufwies. Neuere Untersuchungen der Verfasser ergaben, daß selbst nach mehr als 1/2-jährigem Stehen von 4%igen Borsäurelösungen in Flaschen aus Pyrexglas keine Änderung des Titers eintrat, in gewöhnlichen Glasflaschen konnte eine erste Verringerung der Acidität der Lösung nach etwa 160 Tagen beobachtet werden.

H. Brückner.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **220**, 225 (1934). — ²⁾ Trans. Faraday Soc. **30**, 444 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **84**, 36 (1931). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 396 (1933). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 473 (1934).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Die Bedingungen, unter denen Arsenate in schwefelsaurer Lösung quantitativ mit Jod bestimmt werden können, haben M. F. Taboury und H. Audidier¹⁾ festgelegt. Die schwefelsaure, mit KJ versetzte Arsenatlösung wird zuerst auf dem Wasserbad einige Zeit erhitzt, dann nimmt man das freigewordene Jod genau mit Natriumthiosulfat weg, macht bicarbonatalkalisch und titriert das AsIII-oxyd mit Jodlösung. Bei den Beleganalysen gelangten jeweils AsV-oxydlösungen entsprechend 2–100 mg AsIII-oxyd in 10 ccm gelöst zur Anwendung. Diese 10 ccm betragenden Lösungen wurden in einem 200–250 ccm Kölbchen mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure (D 1,85) versetzt und 5 Minuten auf dem kochenden Wasserbad erhitzt. Nach Zusatz von festem Kaliumjodid in verschiedenen Mengen wurde noch weiter auf dem Wasserbad erhitzt, dann erkalten lassen und weiter verfahren wie angegeben.

Als beste Bedingungen für die angegebenen AsV-oxydkonzentrationen erwiesen sich in allen Fällen eine Menge von 2 ccm Schwefelsäure (D 1,85) und 0,8 g Kaliumjodid. Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ergab schlechte Resultate. Als Kochzeit genügten 10 Minuten zur vollständigen Reduktion.

Eine Bleiarsenatanalyse kann man demnach mit zufriedenstellender Genauigkeit wie folgt ausführen. 1–1,5 g Substanz behandelt man in der Kälte mit reiner Schwefelsäure, darauf verdünnt man, filtriert das Bleisulfat ab, wäscht es aus und bringt es zur Wägung. Filtrat samt Waschwasser verdünnt man auf 250 ccm, entnimmt davon 10 ccm, versetzt mit konz. Schwefelsäure, so daß im ganzen 2 ccm vorhanden sind und bestimmt das AsV-oxyd jodometrisch auf die angegebene Weise. In einer getrockneten Bleiarsenatprobe fanden die Verfasser nach ihrer Methode 69,6% PbO und 28,7% As₂O₅ entsprechend 56,2% dreibasischem und 43,2 zweibasischem Bleiarsenat. Nach der Methode von E. Dufilho²⁾ erhielten sie 69,4% PbO und 28,4 % As₂O₅. W. M. Hartmann.

Zu der titrimetrischen Phosphorsäurebestimmung in Calcium enthaltenden Lösungen führt P. Damsgaard Sørensen³⁾ aus, daß bei der Titration der Phosphorsäure mit Natronlauge unter Verwendung eines Mischindikators (0,1 g Methylrot und 0,4 g Phenolphthalein in 100 ccm 90%igem Alkohol gelöst) der primäre bzw. sekundäre Umschlagspunkt durch Titration in Pufferlösungen von entsprechendem p_H ermittelt wird (40 ccm Citratpuffer + 10 ccm 0,1 n-Salzsäure, bzw. 40 ccm Boratpuffer + 10 ccm 0,1 n-Salzsäure). Wenn man in Gegenwart von überschüssigem Calciumchlorid mit Natronlauge titriert, bis die schwache Rotfärbung nach 2 Minuten Kochen nicht mehr verschwindet, so beträgt der NaOH-Verbrauch bei diesem „Apatitpunkt“ das 3¹/₂-fache des Primärpunktverbrauchs. Auf gleiche Weise titriert man direkt mit

¹⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1570 (1934). — ²⁾ Bull. soc. pharm. Bordeaux 62, 93 (1924). — ³⁾ Kem. Maanedbl. Nord. Handelsbl. Kem. Ind. 15, 73 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3992 (1934).

Calciumhydroxyd. Der entstehende Niederschlag ist „Hydroxylapatit“, $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Aus seinen bisherigen Versuchen schließt der Verfasser, daß die als Tricalciumphosphat angesprochene Fällung ein Gemisch von CaHPO_4 und Hydroxylapatit ist, bei einem $\text{pH} > 3$ entsteht nur der letztere. Das Verfahren eignet sich zur Titration sehr schwacher Lösungen, z. B. $0,01 \text{ n-H}_2\text{PO}_4'$ oder HPO_4'' , natürlich muß dabei Kohlendioxyd ferngehalten werden. In der Probe enthaltenes Kohlendioxyd sowie Ammoniak müssen vor der Titration vertrieben werden. In sehr geringer Menge vorhandenes Mg'' , Ba'' und Sr'' stören nicht, Fe''' sowie Al''' wirken aber schädlich. Die Methode läßt sich nach dem Verfasser bei der Einstellung von Calciumhydroxydlösungen, bei der Reinheitsprüfung von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ sowie bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Superphosphat möglicherweise verwenden.

W. M. Hartmann.

Diäthylbenzhydraminhydrochlorid als qualitatives Reagens auf Salpetersäure neben salpetriger Säure wird von A. Ogata und M. Konishi¹⁾ empfohlen, denn die Verbindung mit letzterer ist in Wasser viel leichter löslich als die mit Salpetersäure. Zur quantitativen Analyse eignet sich das Reagens jedoch nicht, weil die Verbindung mit Salpetersäure in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Nach Entfernung aller anderen Anionen, außer NO_3' und NO'_2 , engt man die Flüssigkeit ein und versetzt 1 ccm davon mit 1 Tropfen einer gesättigten Reagenslösung (1:15) und reibt wenn nötig die Glaswände. Entsteht eine Trübung, die auf Zusatz von 1–1,5 ccm Wasser nicht sofort verschwindet, so ist NO_3' zugegen. Eine $\frac{1}{60}\text{m}$ -Kaliumnitratlösung ergibt eben noch eine Trübung.

W. M. Hartmann.

Stahl und Eisen. Um Titan in legierten Stählen schnell zu bestimmen, fällt L. Silverman²⁾ die Lösung des Stahles mit Kupferron, löst den Niederschlag in Schwefelsäure und colorimetriert. Bei Gegenwart von Vanadin muß die Kupferronfällung wiederholt werden.

2–5 g der Probe werden in einem 400 ccm-Becherglas mit 50 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser unter Erhitzen in Lösung gebracht. Die Lösung wird auf Eis gekühlt, auf ein Volum von 250 ccm verdünnt, mit einer Lösung von 0,3 g Kupferron in 20 ccm kaltem Wasser versetzt und gut durchgerührt. Nach 5 Minuten wird der Niederschlag abfiltriert, mit Salzsäure (1:1) bis farblos und dann mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen. Der Niederschlag wird mit dem Filter in einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure und 15 ccm Schwefelsäure gelöst und dann zweimal bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt, mit 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Färbung mit auf die gleiche Weise bereiteter Titanlösung von bekanntem Gehalt verglichen. Eisen³⁾, Chrom und Nickel

¹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan. **54**, 93 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3282 (1934); — ²⁾ Chemist-Analyst **23**, 4 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2715 (1934). — ³⁾ Ob und in welcher Weise der Einfluß des mitgefällten Eisens berücksichtigt wird [vergl. diese Ztschrift. **54**, 616 (1915)], ist aus dem Referat nicht ersichtlich.

stören nicht. Zum Auflösen des Kupferronniederschlages kann an Stelle der Schwefelsäure auch Perchlorsäure Verwendung finden.

Für die Bestimmung des Vanadins in Eisen und Spezialstählen erhitzt A. Travers¹⁾ 1 g der Probe 1–2 Stunden bis zur vollständigen Zersetzung mit 50 *ccm* Perchlorsäure und verdünnt. Zurückbleibende Kieselsäure und Wolframsäure werden abfiltriert und mit 10%iger Perchlorsäure ausgewaschen. Das Filtrat wird nach Zusatz von Ammonchlorid mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag abfiltriert und gut ausgewaschen. Der Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit 12 *ccm* Phosphorsäure versetzt und dann heiß noch mit 1 *ccm* Wasserstoffsuperoxyd. Hierdurch werden die Peroxyde von Titan, Vanadin und Molybdän zerstört. Die Lösung wird bis zum Auftreten von weißen Dämpfen abgeraucht, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und bei 60° C mit Permanganat titriert. Chrom und Nickel stören nicht.

Das Vorkommen und die Bestimmung des Stickstoffs im Stahl bespricht W. W. Stevenson²⁾.

1 g Stahl wird durch Erwärmen mit 20 *ccm* 50%iger Salzsäure in Lösung gebracht und die Lösung in einem Destillationskolben mit 300 *ccm* ammonfreier Natriumcarbonatlösung $\frac{1}{2}$ Stunde destilliert. Das Destillat wird in einem Vergleichsrohr mit 2 *ccm* Neßlerschem Reagens versetzt und mit der gleichen Menge Wasser verglichen, das ebenfalls 2 *ccm* Neßlersches Reagens enthält. Das zu verwendende Wasser muß vorher durch Destillation mit Natriumcarbonat von Ammoniak befreit werden. Gleichzeitig ist ein Blindversuch mit den Reagenzien auszuführen. Die Genauigkeit beträgt bei Stählen mit weniger als 0,02% N $\pm$ 0,0015%. Bei höherem Stickstoffgehalt fängt man das übergehende Ammoniak in einer gemessenen Menge von 0,01–0,02 n-Schwefelsäure auf und titriert mit Natronlauge zurück. Die elektrometrische Titration ergibt größere Genauigkeit.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs in Ferrochrom, korrosions- und hitzebeständigen Stählen löst man nach M. Johnson³⁾ die Stähle usw. in Salzsäure (1:1), filtriert durch einen Goochtiigel und wäscht aus. Zur Bestimmung des leichtlöslichen Teils des Stickstoffs wird das Filtrat mit Natronlauge destilliert und das übergegangene Ammoniak titriert. Den in dem Goochtiigel zurückgebliebenen unlöslichen Teil der Probe erhitzt man mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure und 10 *ccm* 60%iger Perchlorsäure, kühlt ab, verdünnt mit 100 *ccm* Wasser und destilliert das gebildete Ammoniak nach Zusatz von 60 *ccm* 50%iger Natronlauge über. Durch Titration ermittelt man den Gehalt der Probe an unlöslichem Stickstoff.

Ferrochrom wird auf die gleiche Weise behandelt, nur nimmt man kleinere Einwagen, wenn der Stickstoffgehalt 0,70% übersteigt. An

¹⁾ Bull. Ass. techn. Fonderie S. 383 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3283 (1934). — ²⁾ Ind. Chemist, chem. Manufacturers 10, 307 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2865 (1934). — ³⁾ Iron Age 134, 10 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2715 (1934).

praktischen Beispielen erläutert der Verfasser noch die Anwendung dieses Verfahrens auf V_2A -Stahl, Titan- und Molybdänstahl.

W. M. Hartmann.

Analytisch verwertbare Verbindungen des Vanadins mit Oxychinolin behandelt eine Veröffentlichung von R. Montequi und M. Gallego¹⁾. Fügt man einige Tropfen einer 2,5%igen Lösung von Oxychinolin in 6%iger Essigsäure zu einer neutralen oder essigsäuren Vanadatlösung, so entsteht eine violette Färbung, bei größeren Vanadinmengen ein ebenso gefärbter Niederschlag. Unterschichtet man die zu prüfende Lösung mit Chloroform, so nimmt dieses dabei eine charakteristische Rotfärbung an. Man kann auf diese Weise auch in Gegenwart von Chromat noch 1,5 γ Vanadin im *ccm* erkennen.

Die bei der Reaktion auftretenden Verbindungen sind von den Verfassern identifiziert worden. Gibt man eine Lösung von 2,5 g Natriumvanadat in 35 *ccm* Wasser in dünnem Strahl unter Umrühren in eine Lösung von 1,5 g Oxychinolin in 100 *ccm* 0,8 n-Essigsäure, so erhält man als gelben Niederschlag ein amorphes, in Chloroform unlösliches Pulver von der Zusammensetzung $(C_9H_7ON)_2$, $V_4O_{11}H_2$, 5 H_2O , welches als Tetravanadat des Oxychinolins anzusprechen ist. Erwärmt man dagegen eine Lösung von 0,5 g Ammonvanadat in einer Mischung von 200 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Eisessig mit einer Lösung von 1,5 g Oxychinolin in 100 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Eisessig, so erhält man die krystallinisch violettschwarze Verbindung $(C_9H_6ON)_4$, V_2O_3 . Durch Darstellung der Salze $(C_9H_6ON)_2 \cdot VO_2Na + 7 H_2O$ — $(C_9H_6ON)_2 \cdot VO_2K + 4 H_2O$ und $(C_9H_6ON)_2 \cdot VO_2NH_4$ gelang den Verfassern der Nachweis, daß der violettschwarze Körper $(C_9H_6ON)_4$, V_2O_3 das Anhydrid der organischen Vanadinverbindung $(C_9H_6ON)_2$, VO_2H ist.

W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikrochemie²⁾. Elementaranalyse. Donald M. Hubbard und Albert L. Henne³⁾ bestimmen Fluor in flüchtigen organischen Substanzen⁴⁾ durch deren Zersetzung über Quarz bei 900° und Auffangen des Siliciumfluorids in schwacher Lauge, worin das Fluor mit Ceronitrat titriert wird. Apparat: 1. Elektrischer Ofen (175 $\times$ 15,5/22 mm), bestehend aus Quarzrohr mit Chromnickeldrahtwicklung in Alundumzement und isolierender MgO-Asbestschicht. Die Aluminiumblechhülle des Ofens trägt „Transite“-Enden mit Klemmen. Rheostat mit Cr-Ni-Wicklung, 220 Volt. 2. Quarzverbrennungsröhr (30 cm lang), dessen Füllung (Quarz-

¹⁾ Ass. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 134 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2866 (1934). — ²⁾ Fortsetzung des Berichtes in Heft 7/8 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **102**, 280 (1935). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1078 (1934). — ⁴⁾ Z. B. CF_2Cl_2 , Gemische von CF_2Cl_2 mit CCl_3F und von $C_2H_2F_3Cl$ mit $C_2F_3Cl_3$, gasförmig oder verflüchtigt.

schalenbruch, 20—40 Maschen 'Quadratzoll) mit Glaswollbäuschen fixiert ist. 3. 9-Kugel-U-Rohr zur Absorption (Durchmesser 12 mm), dessen wagrechter Ansatz Glas an Quarz mit 2 verbunden ist. Füllung: 10 ccm 0,1 n-Natronlauge und 1 ccm „Superoxol“. 4. Hg-Gasbürette mit Niveaubirne und Dreiwegbahn. Ausführung: Die Probe, etwa 10 ccm, wird in die Bürette gesaugt, gemessen und das Volumen mit Luft (O_2) auf 100 ccm ergänzt. Das Gemisch wird langsam durch das Verbrennungsrohr gedrückt. Weitere 100 ccm Luft oder O_2 werden in die Bürette gesaugt, dann durch den Ofen getrieben. Man spült mit 100 ccm N_2 , 200 ccm H_2 und 100 ccm N_2 nach. Das Siliciumfluorid wird in der Vorlage hydrolysiert, das Chlor zu Cl⁻ reduziert. Letzteres wird nach Volhard titriert, das Fluorion nach einer modifizierten Methode von George Batchelder und V. W. Meloche¹). Der Inhalt der Vorlage wird unter Zusatz von einem Siedesteinchen und 1 ccm „Superoxol“ mit 150 ccm dest. Wasser in ein 250 ccm-Becherglas gespült. Man kocht das überschüssige Wasser fort, filtriert, kühlt und verdünnt auf 250 ccm. Zu einem aliquoten Teil von 25 ccm gibt man 2 Tropfen Phenolrot nach Clark, neutralisiert mit n-Salpetersäure, gegen Ende vorsichtig mit 0,02 n-Salpetersäure. Nach jedem Säurezusatz erhitzt man zur Vertreibung des Kohlendioxids bis zur bleibenden Gelbfärbung, engt auf nicht über 5 ccm ein und setzt 2 Tropfen Methylrot sowie 10 Tropfen Bromkresolgrün zu: Grünfärbung. Titriert wird aus einer Mikrobürette bei 80° mit einer Lösung von 7,6206 g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ ²) in 2 Liter (1 ccm = 5 mg F) unter ständigem Schütteln, am besten vor beleuchteter Mattglasplatte: Umschlag in Pappurrot, Endpunkt = maximales Pappurrot.

P. Haas.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas. O. Frhr. v. Lupin.

Mikrochemie. *Organische qualitative Analyse.* L. Rosenthaler³) beschreibt 1. Krystallfällungen der p-Cl-Benzoesäure (sämtliche Reagenzien in fester Form zugesetzt) a) $AgNO_3$: Spieß-, säge- und schwertartige Gebilde, daneben kleine Plättchen mit unregelmäßigem Umriß und Stäbe, die bisweilen gekerbt sind. Grenzkonzentration 1:2500. b) Mercuriacetat (Grenzkonzentration 1:2500), Uranyl nitrat (Grenzkonzentration 1:2500) und Aluminiumnitrat (Grenzkonzentration 1:5000) geben u. a. meist Nadelbüschel: Durch Hydrolyse entstandene freie Säure (?). c) Lösungen 1:100 geben auch mit Ce- und La-Nitrat Fällungen, aus denen bald Nadeldrusen auskrystallisieren. d) Bei Mikrosublimation unter normalem Druck entstehen neben Körnchen Tafeln, Federn usw., z. T. in Rosetten. Beim Umkrystallisieren des Sublimats aus heißem Wasser entstehen Büschel verzweigter, gebogener Nadeln. 2. o-Cl-Benzoesäure reagiert nicht mit UO_2 -, Ce-, La-Nitrat. Die 10%ige Lösung ihres Ca-Salzes gibt mit $Hg(OOC(CH_3)_2)$ u. a. Drusen aus Stäbchen. $AgNO_3$ und $Al(NO_3)_3$: Ähnlich wie p-Cl-Benzoesäure, aber

¹) Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2131 (1931); vergl. diese Zschrft. **58**, 57 (1932). — ²) Mit NaF gestellt. — ³) Mikrochemie **14**, 364 (1933/34).

nur in stärkeren als 0,1%igen Lösungen. 3. Fällungen von Phenolen mit 1 Teil konz. Jodjodkaliumlösung¹⁾ und 2 Teilen gesättigter Sodalösung. Phenol: Sofort Nadelbüschel, am Rande lange, verzweigte Fäden. p-Chlorphenol: Rasch Nadeln, meist in Büscheln, sowie amorphe Teilchen. β -Naphthol: Braune amorphe Teilchen, lange farblose Nadeln. Hydrochinon: Chinhydronkrystalle, später dunkle amorphe Teilchen. Salicylsäure: Allmählich Nadelbüschel neben braunen amorphen Körnchen. 4. Krystallfällungen von Phenolsäuren mit p-Nitrosodimethylanilin:²⁾ Mikroskopisch wenig geeignet.

Bestimmung charakteristischer Gruppen. Bei der Mikrobestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen nach Richard Kuhn und Hubert Roth³⁾ wird die durch saure oder alkalische Verseifung von O-Acetyl, N-Acetyl und Benzoyl oder durch Chromsäureoxydation von C-Methyl⁴⁾ gebildete Essigsäure, bezw. Benzoesäure unter Atmosphärendruck abdestilliert und mit 0,01 n-Natronlauge (Phenolphthalein) titriert. Die Apparatur⁵⁾ besteht aus Jenaer Geräteglas, der Kühler aus klarem Quarz. Das 45 ccm Reaktionskölbchen trägt drei Schenkel mit Federklammerschliffen. Durch Schenkel A reicht ein Einleitungsrohr bis nahe an den Kölbchenboden, Schenkel B dient zum Probenehmen und Reagenzienzusatz. Durch Lüften des in den Einfülltrichter eingeschliffenen Glasstabs S kann man ohne Unterbrechung der Destillation Wasser nachgeben. Am Schenkel C sitzt der Kühler, der an beiden Enden gleiche Schliffe unter verschiedenen Winkeln trägt, a) zur Rückfluß-, b) zur Destillatkühlung. Ausführung: a) Mit Verseifung: 5–10 mg Einwage werden mittels Stielröhrchens auf den Kölbchenboden gebracht. Man setzt den Kühler auf und dichtet Schliff C mit Wasser. Der O₂-Strom⁶⁾ wird auf 30 Blasen/Minute eingestellt und Schliff A mit HPO₃ gedichtet. Durch B setzt man 4 ccm methylalkoholische n-Natronlauge⁷⁾ zu. B wird mit Phosphorsäure gedichtet, S eingesetzt und der Trichter mit 1 ccm Wasser gefüllt. Zur Verseifung taucht man den Apparat bis zu den Schenkelansätzen in ein Becherglas mit siedendem Wasser. Bei O-Acetylbestimmungen verseift man meist 15 Minuten, bei N-Acetyl bis zu 3 Stunden. Dann wird das Kölbchen gekühlt. Man lüftet S, spült den Kühler sorgfältig mit 4–6 ccm Wasser aus, wendet ihn, setzt S wieder ein und füllt 1 ccm Wasser in den Trichter. Bei alkalischer Reaktion werden etwa 5 ccm abdestilliert (Methanol). Dann wird gekühlt, S gelüftet und 1 ccm Schwefelsäure

¹⁾ 0,5 Teile Jod, 2 Teile KJ, 2 Teile Wasser. — ²⁾ Anwendung auf Phenole siehe H. Behrens und P. D. C. Kley, Organisch-mikrochemische Analyse, S. 36 (1922). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **66**, 1274 (1933); siehe K. Freudenberg und E. Weber, Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 280 (1925); vergl. diese Ztschrft. **70**, 153 (1927). F. Pregl und A. Soltys, Mikrochemie **7**, 1 (1929); vergl. diese Ztschrft. **100**, 434 (1935) und Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 216 (1930); A. Friedrich und S. Rapoport, Biochem. Ztschrft. **251**, 432 (1932). — ⁴⁾ R. Kuhn und F. L'Orsa, Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 847 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 130 (1934). — ⁵⁾ Zeichnung im Original; bei W. Vetter, Heidelberg, Hauptstr. 5. — ⁶⁾ Event. Luft oder N₂. — ⁷⁾ 40 g NaOH puriss. + 500 ccm Wasser + 500 ccm über festem NaOH gekochten und abdestillierten Methanols.

(1:2) zugesetzt. Man destilliert bis auf 2–3 *ccm* ab. Die Essigsäure rinnt durch den sorgfältigst ausgespülten Kühler und einen Trichter in ein Preglsches Mikrokjeldahl-Quarzkölbchen. Nach Zusatz von je 5 *ccm* Wasser wird 3mal nachdestilliert. Das Destillat (etwa 20 *ccm*) wird mit etwas BaCl_2 auf Sulfatfreiheit geprüft, 7–8 Sekunden zum Sieden erhitzt und sofort mit 0,01 n-Natronlauge (Phenphth.) nach F. Pregl auf eben beginnende Rötung titriert¹⁾. Zur zweiten Titration werden 2–3mal je 5 *ccm* abdestilliert, für die dritte Titration 5–10 *ccm*. Bei der letzten Titration sollen nicht mehr als 0,03–0,05 *ccm* 0,01 n-Natronlauge verbraucht werden. Man kann auch mit 1 *ccm* wäßriger 5 n-Natronlauge verseifen, was das Alkoholabdestillieren erspart. Sonst wie oben. Für die saure Verseifung wird 1 *ccm* Schwefelsäure (1:2) oder 25%ige p-Toluolsulfosäure²⁾ verwendet. Vor dem Destillieren wird die Sulfosäure mit 0,5 *ccm* n-Natronlauge abgestumpft. b) Mit Oxydation: Die Substanz wird mit 1 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) und 4 *ccm* 5 n-Chromsäure versetzt und mit freier Flamme (Ba bo-Trichter) unter Rückfluß 1½ Stunden erhitzt. Man kühlt, reduziert die überschüssige Chromsäure fast ganz mit tropfenweise zugesetztem Hydrazinhydrat, stumpft mit 6 *ccm* 5 n-Natronlauge ab (kühlen!), gibt 1 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) zu und destilliert wie oben³⁾. Benzoesäure wird dabei nicht angegriffen. Die Verseifung mit alkoholischer Lauge ist am allgemeinsten anwendbar, bei manchen Körperklassen ist die CrO_3 -Methode oder saure Verseifung vorzuziehen.

P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Untersuchungen über ein Reagens der Enolform machten A. Dansi und A. Sempronj⁴⁾ zum Gegenstand einer Mitteilung. Das von E. V. Zappi⁵⁾ als Reagens auf die Enolform eingeführte Mercuronitrat wird gegenüber verschiedenen Verbindungen geprüft. Methyläthylketon und ähnlich zusammengesetzte Ketone reduzieren in alkoholischer Lösung eine gesättigte wäßrige Mercuronitratlösung. Acetonitril, aus Acetamid hergestellt, bleibt ohne Einwirkung auf das Reagens, nicht aber Acetonitril, das aus Methylsulfat hergestellt ist. Die drei Mononitrophenole bewirken keine Reduktion, wohl aber die entsprechenden Natrium- und Kaliumphenolate. 5-Brom-2,4-Dinitro-Kaliumphenolat liefert ein im Kern mercuriertes Produkt. O. Frhr. von Lupin.

Über die Antimontrichloridreaktion mit Verbindungen, die fünfgliedrige monoheterocyclische Ringe enthalten, veröffentlichen V. E. Levine und E. Richman⁶⁾ eine längere Abhandlung. Antimontrichlorid in Chloroformlösung gibt charakteristische Farbreaktionen mit fünfgliedrigen monoheterocyclischen Verbindungen (Thiophen, Pyrrol, Furan und ihren Derivaten) und komplexeren Verbindungen, die Pyrrol-

¹⁾ Stellung der Lauge mit Oxalsäure bei annähernd gleicher Verdünnung. — ²⁾ Siehe F. Pregl und A. Soltys, a. a. O. — ³⁾ Siehe R. Kuhn und F. L'Orsa, a. a. O. — ⁴⁾ Gazz. chim. ital. **63**, 560 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 735 (1934). — ⁵⁾ Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 54 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 357 (1933). — ⁶⁾ Journ. of Biol. Chem. **101**, 373 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3891 (1933).

oder Furankonfigurationen enthalten. Die Farbreaktion wird intensiver und oft näher bestimmt durch Zufügen von Essigsäureanhydrid. So gibt Skatol bei Zusatz von Essigsäureanhydrid eine schon nach 10 Minuten tief purpurrot werdende Färbung, während ohne diesen Zusatz nach 24 Stunden eine gelbe bis leichttrübliche Färbung entsteht. Substituenten modifizieren Intensität und Schnelligkeit der Reaktion. Hydroxylgruppen lösen die Reaktion aus, schwächen aber die Intensität; der Aldehyd reagiert stärker als der entsprechende Alkohol. Eine direkt am Ring sitzende Carboxylgruppe verhindert die Reaktion. Sie ist aber positiv, wenn auch weniger intensiv und langsamer, wenn die Carboxylgruppe an einer Seitenkette sitzt, z. B. beim Tryptophan.

In drei Tabellen werden die Reaktionen von Antimontrichlorid mit und ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid zusammengestellt.

I. Pyrrole. Es wird eine Reihe von Derivaten angeführt. Mit Ausnahme von Prolin und Nicotin geben sie mit Essigsäureanhydrid eine intensivere Reaktion. Histidin und sechsgliedrige monoheterocyclische Verbindungen wie Chinolin geben die Reaktion nicht. Acridin gibt eine grüne Fluoreszenz.

II. Ferner wurde eine Reihe von Thiophen- und Furanderivaten untersucht.

Die Tatsache, daß bei der Oxydation eines Aldehyds zur Säure die Reaktion verhindert wird, zusammen mit der Feststellung, daß Vitamin A bei der Oxydation seine biologische Potenz verliert und auch nicht mehr die charakteristische Farbreaktion gibt, führt zu der Annahme, daß es ein Alkohol oder Aldehyd ist. Wenngleich die mit Antimontrichlorid in Chloroform erhaltene Farbreaktion für das Vitamin A nicht spezifisch ist, zeigt sie doch die Gegenwart einer spezifischen Gruppe oder Konfiguration im Molekül des A-Vitamins an.

III. Schließlich wurden verschiedene Öle auf ihre Reaktion mit Antimontrichlorid hin geprüft.

O. Frhr. von Lupin.

Zur Identifizierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin¹⁾ gibt ein ungenannter Autor folgende Methode an: 10 *ccm* einer mit absolutem Methylalkohol auf 50 *ccm* verdünnten Lösung von 2 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in konz. Schwefelsäure werden mit einer Lösung von etwas weniger als dem Äquivalent Carbonylverbindung in Methylalkohol vermischt. Es entstehen krystalline Verbindungen, von denen eine ganze Reihe untersucht worden ist.

Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone folgender Verbindungen wurden hergestellt. Sie haben folgende Farben und Schmelzpunkte: Furfurol-aceton, dunkelrot, F. (korr.) 241,0°; Furfurolantophenon, scharlachrot, F. 169°; Vanillinaceton, dunkelrot, F. (korr.) 229°; Dibenzylketon, orange, F. (korr.) 238°; o-Methoxycyclohexanon, goldgelb, F. 135°; m-Methoxycyclohexanon, goldgelb, F. 133,5°; p-Methoxycyclohexanon, goldgelb, F. 150°; Propiophenon, aus Benzol, rot, F. 187,5°; o-Methoxybenzaldehyd, aus Xylol, hellrot, F. (korr.) 253,5°; p-Methoxyacetophenon, aus Toluol,

¹⁾ Americ. Journ. Pharm. **105**, 381 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1678 (1934).

rot. F. (korr.) 231,8⁰; o-Chlorbenzaldehyd aus Xylol, rotorange, F. (korr.) 213,6⁰; p-Methoxybenzophenon, tieforange, F. 180⁰; p-Oxybenzophenon, orange, F. (korr.) 242,4⁰; Di-p-tolylketon, orange, F. (korr.) 229,4⁰; Phenylpropylketon, rotorange, F. 188⁰; Salicylaldehyd, aus Chloroform, scharlachrot, F. (korr.) 258,3⁰; p-Oxyacetophenon, aus Alkohol, kastanienbraun, F. (korr.) 261,5⁰; Phenyl-p-tolylketon, orange, F. (korr.) 202,4⁰; Di-p-toluolaceton, kastanienbraun, F. 165,5⁰; Methyl-p-tolylketon, scharlachrot, F. (korr.) 260,4⁰; Dipiperonalaceton, rot, F. (korr.) 238,2⁰; Dicinnamylaceton, dunkelrot, F. (korr.) 195,7⁰; Cinnamylacetophenon, rot, F. (korr.) 222⁰; 2-Methyl-5-isopropylacetophenon, orange, Doppel-F. 140—142⁰ und 160⁰; Dianisalaceton, kastanienbraun, F. 82—83⁰; p-Bromacetophenon, aus Xylol, orangerot, F. (korr.) 237⁰. Im allgemeinen wirken Hydroxylgruppen verzögernd, Halogen, Methoxyl-, Alkyl-, Aryl- und die C=C-Gruppe beschleunigend auf die Reaktion.

O. Frhr. von Lupin.

Zur quantitativen Bestimmung des Allantoins auf colorimetrischem Wege gibt K. Ro¹⁾ eine Modifikation der Methode von R. Fosse und V. Bossuyt²⁾. Das Allantoin wird in Glyoxylsäure übergeführt, die mit Phenylhydrazinhydrochlorid und Wasserstoffsuperoxyd in salzsaurer Lösung eine durch Amylalkohol ausschüttelbare Rotfärbung gibt. Diese Färbung wird mit einer aus Glyoxylsäure-Standardlösung hergestellten Färbung verglichen. Genauigkeit 0,4—0,005 mg Allantoin.

O. Frhr. von Lupin.

Über eine Bestimmung der Farbkonzentration der Nigrosine auf chemischem Weg berichtet N. A. Ssyehra³⁾. Reproduzierbare Werte liefert die Oxydation des Nigrosins mit Permanganat. 10 ccm einer 1⁰/₁₀₀ igen wäßrigen Nigrosinlösung werden mit 500 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure (D 1,84) versetzt und bei 80—90⁰ mit Kaliumpermanganat titriert. Man erfährt so den Gehalt des Farbstoffes an oxydablen Stoffen. Der Farbstoff selbst wird durch Adsorption an Chromhautpulver bestimmt. 100 g Blößepulver werden in 1 l Wasser 3 Stunden eingeweicht, mit 3 g Chromalaun in 100 ccm Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das Pulver wird bei 60⁰ getrocknet. Zur Analyse nimmt man 8 g Hautpulver, in 100 ccm Wasser verteilt, gibt 3 g Kaolin, 50 ccm 30%ige Natriumsulfatlösung und 1 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, gießt in das Gemisch 50 ccm 0,001 m-Nigrosinlösung, füllt auf 250 ccm auf und filtriert. 50 ccm des Filtrats werden nach Zugabe von 450 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure (D 1,84) bei 80—90⁰ mit Permanganat titriert. Die Differenz der Permanganatverbrauche wird als „Indigozahl“ bezeichnet und der Titer nach sulfiertem Indigotin eingestellt. Dextrin und Zucker werden vom Hautpulver nicht adsorbiert. Zur Analyse des alkohol- und fettlöslichen Nigrosins wird dieses sulfiert und dann wie oben analysiert: 1 g Nigrosin wird allmählich in 20 g Monohydrat bei 120⁰ eingetragen und nach 1—1½ Stunden auf 1 l verdünnt.

O. Frhr. von Lupin.

¹⁾ Journ. of Biochem. 14, 391 (1932); durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3990 (1933). — ²⁾ Compt. rend. 188, 106 (1929). — ³⁾ Anilinfarben Ind. (russ.) 2, 16 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1247 (1934).

Über die maßanalytische Bestimmung von 8-Oxychinolin haben H. R. Fleck, F. J. Greenane und A. M. Ward¹⁾ berichtet. Bei den Studien über eine maßanalytische Bestimmung von Metallen durch Titration salzsaurer Lösungen von Metallkomplexen mit 8-Oxychinolin wurden in einer Anzahl von Fällen unscharfe und veränderliche Endpunkte erhalten. An Hand einer Tabelle werden diese Unregelmäßigkeiten aufgezeigt. Das Verfahren ist folgendes: Verwendet wurde eine Lösung von 20,5 g Oxychinolin in 1 l n-Essigsäure. 1 ccm entspricht 5,655 ccm 0,1 n-KBrO₃-Lösung. In allen Fällen wurden 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt; die Lösung wurde in einer verschließbaren Flasche mit Wasser auf 100 ccm gebracht. Nach Hinzufügen von entsprechenden Mengen 0,1 n-KBrO₃-Lösung (2,784 g KBrO₃ und 12 g KBr/l) und 5 Minuten langem Stehen gibt man 10 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung und Stärke zu und titriert mit 0,1 n-Na₂S₂O₃-Lösung. Die Schwierigkeiten eines unscharfen und wechselnden Endpunktes bei der Titration wurden behoben durch Hinzufügen von Schwefelkohlenstoff. Der Endpunkt blieb mindestens 1 Stunde bestehen. Bei Ausführung des Versuches ist nur darauf zu achten, daß die Kaliumbromatlösung immer im Überschuß vorhanden ist, was durch Tüpfeln auf Jodstärkepapier zu jeder Zeit festgestellt werden kann²⁾. Nach 5 Minuten langem Stehen muß erneut auf Bromatüberschuß geprüft werden. Dann werden 15 ccm Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in allen Fällen sehr gut.

Des weiteren wurden noch geprüft der Einfluß der Zeit auf die Bromierung, die Wirkung verschiedenen Bromatüberschusses auf den Endpunkt der Titration und schließlich der Einfluß verschiedener Mengen von konz. Salzsäure auf das Resultat. Das Ergebnis ist dahin zusammenzufassen, daß Zeit und Bromatüberschuß keinen Einfluß haben und daß bei der Salzsäure nur Mengen unter 5 ccm ein zu niedriges Resultat geben.

Welche Bedingungen man auch immer wählen mag, das Verfahren gibt mit Schwefelkohlenstoff — genügend konz. Salzsäure vorausgesetzt — scharfe, exakte und bleibende Endpunkte beim Titrieren. Ähnliche Versuche bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff wurden mit einer Anzahl von Metallkomplexen des Reagenses mit gutem Ergebnis ausgeführt.

O. Frhr. von Lupin.

Mit der Trennung von 1- und 2-Methylnaphthalin beschäftigten sich G. T. Morgan und E. A. Coulson³⁾. Aus zahlreichen früheren Veröffentlichungen ist das Vorhandensein dieser beiden Isomeren im Steinkohlenteer bekannt. Während das 2-Isomere ein fester Körper ist, stellt das 1-Methylnaphthalin eine Flüssigkeit dar, deren Reindarstellung, wie schon R. Weißgerber und O. Kruber⁴⁾ berichten, Schwierigkeiten bietet.

Auch im Tieftemperaturteer wurden die beiden Körper festgestellt.

¹⁾ Analyst 59, 325 (1934). — ²⁾ H. A. Bright und R. M. Fowler, Bureau Standards Journ. Research Paper 10, 333 (1933). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 53, 73 T (1934). — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 52, 346 (1919).

Das eutektische Gemisch der beiden Isomeren enthält 81% 1-Methylnaphthalin und 19% 2-Methylnaphthalin und besitzt einen scharfen Schmelzpunkt von -45° bis -44° .

Bei einem Gemisch mit weniger als 80% 1-Isomeres kann das 2-Isomere durch Krystallisation gewonnen werden.

Zur Trennung des eutektischen Gemisches benutzten die Verfasser die Sulfonierung. Das in der Kälte sulfurierte 2-Isomere ist nämlich in 50%iger Schwefelsäure löslich und kann so vom Sulfurierungsprodukt des 1-Isomeren abgetrennt werden.

Aus 2-Methylnaphthalin entsteht in der Hauptsache eine 2-Methylnaphthalin-8-sulfonsäure und in kleinen Mengen die 2-Methylnaphthalin-6-sulfonsäure, während reines 1-Methylnaphthalin nur 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure liefert.

Trennung der beiden Isomeren: Bei einer Temperatur von 40° werden 5,64 g eines Gemisches aus gleichen Teilen der beiden Isomeren mit 11,6 g konz. Schwefelsäure bis zur Lösung (1 Stunde) geschüttelt. Zur klaren roten Lösung fügt man 6,5 g Wasser. Es fällt ein gummiähnliches Produkt aus, das in der Hauptsache 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure ist. Die 2-Methylnaphthalin-sulfonsäure wird mit 10 ccm 50%iger Schwefelsäure herausgelöst. Der ungelöste Teil wurde mit Dampf in 70%iger Schwefelsäure desulfuriert und ergab 1,5 g reines 1-Methylnaphthalin vom Schmelzpunkt -33 bis -31° . Pikrat $139-140^{\circ}$.

Das Verfahren wurde auf einen Tieftemperaturteer, bei dem beide Isomere im Verhältnis von ungefähr 60% 2-Methylnaphthalin und 40% 1-Methylnaphthalin vorlagen, angewendet. Durch Krystallisation wurden etwa 29 g 2-Methylnaphthalin (F. P. 21 bis 30°) abgetrennt; der Rest wurde stark gekühlt, die flüssigen Anteile wurden abgetrennt; dieses Verfahren wurde bei immer tieferen Temperaturen wiederholt. Schließlich blieben 11,0 g eines Öles (F. P. -45° bis -35°) zurück, das nach der obigen Methode verarbeitet wurde. Es wurden 2,0 g 1-Methylnaphthalin isoliert.

Die Sulfurierung des 2-Methylnaphthalins allein wurde bei 40° vorgenommen. Die Bariumsalze wurden einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Über das Natriumsalz und das Sulfurylchlorid (mittels Phosphorpentachlorids) wurde das Sulfonamid hergestellt. Aus der ersten Fraktion schmolz das 2-Methylnaphthalin-6-sulfonamid bei 206° und war mit einem Vergleichspräparat identisch. Die zweite Fraktion ergab ein 2-Methylnaphthalin-8-sulfonamid und schmolz bei 194° .

Das 1-Methylnaphthalin löst sich in der doppelten Menge seines Gewichtes konz. Schwefelsäure bei 40° leichter und schneller als das 2-Isomere. Beim Verdünnen krystallisiert die 1-Methylnaphthalin-4-sulfonsäure aus. Das Sulfonamid schmilzt bei 177^{01} .

Die mitgeteilte Methode ist also sehr gut geeignet, die beiden im Teer vorkommenden isomeren Methylnaphthaline einwandfrei zu trennen und besonders vom 1-Methylnaphthalin ein reines Produkt herzustellen.

O. Frhr. von Lupin.

¹⁾ R. E. Steiger, Helv. Chimica Acta 13, 173 (1930).

Über die Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung organischer Substanzen auf Reinheit berichten R. N. M. A. Malotaux und J. Straub¹⁾. In ihrer ersten Mitteilung über calorimetrische Analyse haben die Verfasser²⁾ eine Apparatur und Methodik für die Bestimmung von Schmelz- und Erstarrungslinien beschrieben, bei welcher die in der Minute übertragenen Wärmemengen bekannt waren und sehr genau konstant gehalten werden konnten.

Auf Grund der vorliegenden Arbeit kann man sagen, daß die Methode ein gutes Mittel zur Prüfung der Reinheit organischer Substanzen bietet, wie es im Prinzip schon von W. P. White³⁾ angegeben worden ist.

Die Verfasser diskutieren eingehend die Fehlerquellen der Methode und deren Genauigkeit und geben Formeln für die Temperaturverteilung im Apparat an. Ferner wird die theoretische Form der Schmelzkurve einer verunreinigten Substanz gegeben. Diese Form hängt ganz ab von den Eigenschaften der Verunreinigung in Beziehung zur Hauptsubstanz. Aus der Kurve kann man dann den Wert Δt ableiten als den Abstand des Schmelzpunktes der verunreinigten Substanz vom Schmelzpunkt der reinen Substanz. Dieser Abstand gibt ein direktes Maß für die Unreinheit der Substanz.

Aus der allgemeinen Form der Kurve läßt sich über die Art der Verunreinigung einiges ableiten, wie dies an dem Beispiel des Acetophenons erläutert wird.

Die Reinheit von verschiedenen Handelschemikalien wird geprüft, Reinigungsverfahren werden in ihrer Wirksamkeit kontrolliert. Betrug z. B. bei Azobenzol (Handelspräparat) die Verunreinigung 0,76 Mol/100 Mol, so wurde nach 30maligem Umkrystallisieren nur noch eine Verunreinigung von 0,033 Mol/100 Mol gefunden.

In einer weiteren Tabelle wird die Genauigkeit des Verfahrens an absichtlich verunreinigten Substanzen gezeigt, z. B. wurde Dibenzyl mit 0,7% Benzophenon versetzt; gefunden wurden 0,74%. Zu Wasser wurden 0,57% Alkohol zugesetzt; gefunden wurden 0,51% Alkohol.

Für ganz genaue Messungen, besonders bei der Prüfung von Reinigungsverfahren, läßt sich die Methode verfeinern.

Praktisch hat sich bei der Untersuchung der genannten und vieler anderer Substanzen herausgestellt, daß die chemische Reinheit von Handels- und Laboratoriumspräparaten vielfach bei weitem nicht so groß ist, als man nach den üblichen Konstanten vermuten möchte.

O. Frhr. von Lupin.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 128 (1934). — ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52**, 275 (1933); Chem. Weekbl. **30**, 179 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 202 (1935). — ³⁾ Journ. Physical Chem. **24**, 393 (1920).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung der Eier. Auf eine neuartige Eierv Verfälschung macht V. Froboese¹⁾ aufmerksam. Es handelt sich dabei um ein Hühnerfutter, das durch einen Farbstoff blutrot gefärbt ist und das die Eigenschaft besitzt, den Eidotter in verhältnismäßig kurzer Zeit tiefgelb zu färben. Das Hühnerfutter bestand aus einer gefärbten Lebertran-Emulsion. Bei Verabreichung einer zu großen Dosis dieses Mittels wurden sogar rotgefärbte Dotter erhalten.

Zur Erkennung und zum Nachweis verdorbener Eier haben J. Großfeld und J. Peter²⁾ eine neue Kennzahl, den sogenannten Zersetzungsquotienten (ZQ), vorgeschlagen. Diese Kennzahl stellt den 100fachen Wert des Quotienten aus in Isopropylalkohol unlöslicher (Glycerin-) und in wasserhaltigem Äthylalkohol löslicher Phosphorsäure dar. Bedingt ist diese Zahl durch die bei der Lecithinzersetzung auftretende Glycerinphosphorsäure. Liegt keine Zersetzung vor, ist also keine Glycerinphosphorsäure gebildet, so ist $ZQ = 0$, bei restlosem Zerfall des Lecithins ist $ZQ = 100$. Bei frischen und alten, unverdorbenen Hühner- und Enteneiern, bei hartgekochten Eiern und bei einem Wassergläse wurden ZQ-Werte unter 6 gefunden. Käsiges Eizersetzung steigert den Wert sehr rasch, auch wenn die Sinnenprüfung noch keine Verdorbenheit erkennen läßt. Innerhalb eines Tages stieg ZQ bei Eidotter auf 18,5, bei Eiinhalt auf 69,9. Nachstehend die Arbeitsvorschrift zur Ermittlung von ZQ: 1 g Eidotter oder 2 g Eiinhalt werden in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 8 ccm Wasser durchgeschüttelt und danach langsam mit 70 ccm 95%igem Alkohol versetzt. Hierauf kocht man 15 Minuten am Rückflußkühler. Man füllt dann noch warm mit Benzol annähernd zur Marke auf, kühlt auf Zimmertemperatur und stellt auf die Marke ein. Nach Zusatz von Kieselgur filtriert man durch ein trockenes Filter. Nach Verwerfen der ersten Anteile gibt man genau 50 ccm des Filtrats in eine Platinschale, setzt 2,5 ccm Magnesiumacetatlösung (50 g in 100 ccm) zu und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockene. Nach dem Abdampfen wird zunächst auf 150° erhitzt, dann verascht und schließlich weiß gegliht. In der Asche wurde die Phosphorsäure nach Woy bestimmt und das Ergebnis auf % P_2O_5 in der Einwage umgerechnet. Zur Umwandlung des Molybdätniederschlags in die zu wägende Form wurde der getrocknete Tiegel auf einem Nickeltablett im elektrischen Ofen 7–8 Minuten bei 510–520° erhitzt. Hierbei geht der Niederschlag in die Form $P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$ über. — In ähnlicher Weise wurde die Substanz an Stelle des Äthylalkohols mit Isopropylalkohol behandelt, nur daß die eingewogene Menge mit 5 ccm Wasser geschüttelt und dann mit 50 ccm Isopropylalkohol am

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 69, 14 (1935). — ²⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 69, 16 (1935).

Rückflußkühler gekocht wurde. Die weitere Behandlung (Auffüllen mit Benzol usw.) wird wie oben beschrieben vorgenommen.

$$ZQ = 100 - 100 \frac{\text{isopropylalkohollösliche } P_2O_5}{\text{äthylalkohollösliche } P_2O_5}, \text{ oder}$$

$$ZQ = 100 \cdot \frac{\text{Glycerinphosphorsäure } P_2O_5}{\text{gesamtalkohollösliche } P_2O_5}.$$

Eierteigwaren aus frischem und verdorbenem Eiinhalt zeigten Unterschiede in den Zersetzungsquotienten. — Von sonstigen Lebensmitteln, in gleicher Weise geprüft, zeigt Milch ZQ-Werte von 71—80, Weizenmehl 34,7—40,0, Roggenmehl 37,4, Haferflocken 29,5, Sojabohnenmehl 9,0. Da diese Werte offenbar nicht auf zersetzte Glycerinphosphorsäure zurückzuführen waren, sondern auf andere fremde Stoffe, wählten die Verfasser für diese ZQ-Werte die Bezeichnung „scheinbarer“ Zersetzungsquotient.

Über den Nachweis der Stempelentfernung bei Eiern haben H. Mohler und J. Hartnagel¹⁾ gearbeitet. Zum Nachweis des Eieroberhäutchens²⁾ empfehlen die Verfasser folgenden Arbeitsgang: Man betrachtet das Ei unter der Quarzlampe. Nicht behandelte Eier fluorescieren homogen blauviolett bis rötlich. Mechanische Eingriffe geben sich deutlich zu erkennen. Die Säurebehandlung der Eier läßt sich durch Betupfen der Oberfläche mit Thybromlösung (50 ccm Thybromlösung Gerber + 1000 ccm 68%iger Alkohol) erkennen. Man läßt 5 Minuten einwirken und wäscht dann mit Leitungswasser ab. Die mit Säure behandelten Stellen bleiben dann weiß, die übrigen Stellen weisen die blaue Farbe des Indikators auf. Zur Feststellung, ob das Eierhäutchen verletzt oder durch Konservierung oder Säurebehandlung ganz entfernt wurde, legt man das Ei eine Stunde in eine Fuchsinlösung (1 ccm gesättigte, alkoholische Fuchsinlösung + 5 ccm Essigsäure + 1000 ccm Wasser). Das Häutchen nimmt den Farbstoff auf; häutchenfreie Stellen bleiben farblos. Anschließend betrachtet man das Ei unter der Quarzlampe, Stempelrückstände werden durch das Fuchsin verstärkt und leuchten intensiv.

A. W. Thomas und Marguerite A. van Hauwaert³⁾ beschreiben eine genaue Methode zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Eiern. In der Arbeit wird eine Apparatur beschrieben, in der das Ammoniak mit Hilfe eines Luftstromes übergetrieben wird. Die Ei-substanz (25 g) wird mit Wasser (55 ccm), Alkohol (50 ccm 95%ig) und 1 ccm Paraffin versetzt und mit 20 ccm Kaliumcarbonatlösung (5 g in 100) alkalisiert. Das Ammoniak wird in 10 ccm 0,02 n-Schwefelsäure, die mit 50 ccm destilliertem Wasser versetzt werden, aufgefangen. Die Arbeit bringt grundsätzlich nichts Neues.

R. Strohecker.

Über die Bestimmung der Ranzigkeit von Mehlen und Grießen macht J. Berlie⁴⁾ ergänzende Bemerkungen zu einer früheren Arbeit. Als

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **25**, 265 (1934). — ²⁾ J. E. Heesterman, Chem. Weekbl. **29**, 134 (1932); vergl. diese Ztschrft. **92**, 69 (1933). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 338 (1934). — ⁴⁾ Ann. falsific. **27**, 552 (1934).

zweckmäßigsten Weg empfiehlt der Verfasser folgende Arbeitsweise: Von fettarmen Substanzen wie Mehl, Grieß und dergl. verwendet man 5 g, von fettreichen Stoffen, wie Butter, Öl, Kakao und dergl. 0,500 g. Man extrahiert die Substanz mit 40 ccm einer Mischung von 40 Teilen Chloroform, 30 Teilen Äther und 30 Teilen Alkohol in einem gut verschlossenen 50—60 ccm-Kolben. Hierauf setzt man 5 ccm einer alkoholischen Kaliumjodidlösung zu (5 g KJ auf 200 ccm 95%igen Alkohol + 50 ccm destilliertes Wasser). Man schüttelt und läßt 24 Stunden im Dunkeln stehen. Nach Zusatz von 50 ccm Wasser und einigen Tropfen Stärkelösung titriert man das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,002 n-Thiosulfat zurück. Der Ranzigkeitsgrad für 1 g Fett berechnet sich dann für 1 g Substanz nach folgender Formel:

$$\frac{\text{ccm 0,002 n-Thiosulfatlösung für 100 g Substanz}}{\% \text{-Fettgehalt}}$$

Die Ranzigkeitszahl = Ranzigkeitsgrad für 1 g Fettsubstanz $\times$ 0,000254. Steigt der Wert für die Ranzigkeitszahl über 0,010 für 1 g Fettgehalt, so liegt Ranzigkeit vor.

R. Strohecker.

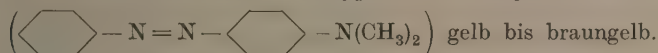
Lebensmittelfarbstoffe. Eine Übersicht über die Reaktionen der zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen künstlichen organischen Farbstoffe geben P. Ruggli und H. Benz¹⁾. Beschrieben werden die Eigenschaften und Reaktionen folgender Farbstoffe:

1. Auramin O (Chlorhydrat Imidbase des Tetramethyl-Diaminobenzophenons) schwefelgelb.

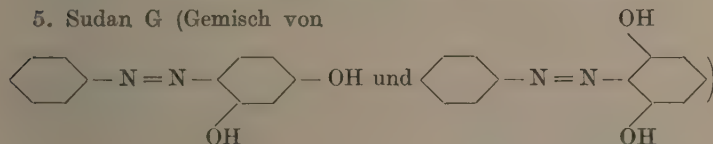
2. Naphtholgelb S (2,4-Dinitro-1-naphthol-7-sulfosaures Natrium) gelb.

3. Tartrazin (Trinatriumsalz des Farbstoffs aus Sulfanilsäure und 1-p-Sulfophenylpyrazolon-3-carbonsäure) orangegelb, in Wasser goldgelb.

4. Fettlösliche Farbstoffe vom Typus des Dimethylaminoazobenzols

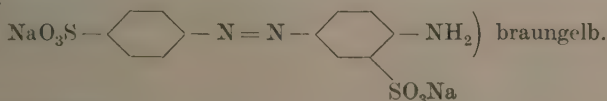


5. Sudan G (Gemisch von



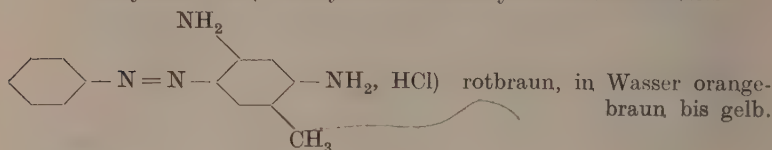
braun bis orangegelb.

6. Säuregelb R (Aminoazobenzol-disulfosaures Natrium von der Formel

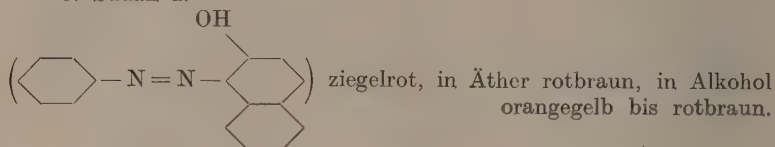


¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 25, 345 (1934).

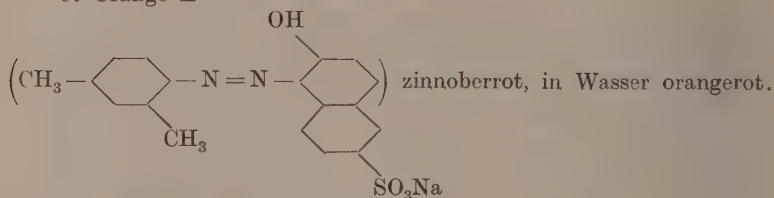
7. Chrysoidin R (Chlorhydrat des Methyl-diaminoazobenzols



8. Sudan I.



9. Orange L



10. Tropäolin 000 Nr. 1



11. Fuchsin (meist Mischung von Parafuchsin [Mono-chlorhydrat der chinoiden Form des p-Triamino-triphenylmethans] und seinen Homologen) grüner Oberflächenglanz, in Wasser rot bis violett.

12. Säurefuchsin (saures Natriumsalz eines Gemisches von Fuchsin-di- und trisulfosäure) in Wasser rot bis violett, grüner Metallglanz.

13. Eosin, wasserlöslich (Alkalisalz des Tetrabrom-fluoresceins) rötlich-braun, Metallglanz, in Wasser bläulichrot.

14. Eosin, alkohollöslich (Kaliumsalz des Tetrabrom-fluorescein-äthylesters) braunes Pulver, in Alkohol hellrot mit gelbgrüner Fluoreszenz.

15. Phloxin P (Alkalisalz des Tetrabromdichlor-fluoresceins) braunes Pulver, in Wasser kirschrot.

16. Erythrosin (Alkalisalz des Tetra-jod-fluoresceins) rotbraunes Pulver, in Wasser kirschrot.

17. Ponceau (Ponceau R aus Xylidin und 2-Naphthol-3,6-Difulsäure, Ponceau 3 R Natriumsalz des Farbstoffs aus Pseudocumidin und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure) rot

18. Neucocain (Naphthionsäure gekuppelt mit 2-Naphthol-6,8-disulfosäure) scharlachrot.

19. Amarant (Natriumsalz des Farbstoffes aus Naphthionsäure und 2-Naphthol-3,6-disulfosäure) rotbraunes Pulver, in Wasser fuchsinrot.

20. Roccellin (Natriumsalz des Azofarbstoffes Naphthionsäure $\rightarrow$ β -Naphthol) braunrot.

21. Bordeaux Bl. (α -Naphthylamin $\rightarrow$ 2-Naphthol-3,6-disulfosäure) in Wasser mit fuchsinroter Farbe löslich.

22. Anilinblau, alkohollöslich (nicht sulfonierte Phenylierungsprodukte von Fuchsin oder Pararosanilinbase) dunkelbraunes Pulver, in Alkohol mit blauer Farbe wenig löslich.

23. Wasserblau (Natriumsalze von Di- und Trisulfosäuren des Anilinblau) in Wasser mit violett-blauer Farbe löslich, schwarzviolett Pulver.

24. Indulin (Natriumsalze von Sulfosäuren der alkohollöslichen Induline) wäßrige Lösung blauviolett, schwarzbraunes Pulver.

25. Indigocarmin (Natriumsalz der Indigo-5,5'-disulfosäure) blau, rötlicher bis rotbrauner Oberflächenglanz.

26. Alizarinblau (Dioxyanthrachinolin, bezw. Alizarinchinolin) in 10%iger Natronlauge mit grüner bis blaugrüner Farbe mäßig löslich, in Alkohol wenig mit roter Farbe löslich, kaum als Lebensmittelfarbstoff in Gebrauch.

27. Methylviolett (salzsaures Pentamethylpararosanilin, nahe verwandt dem salzsauren Hexamethyl-pararosanilin) grüner Metallglanz, in Wasser mit violetter Farbe löslich.

28. Lichtgrün SF (Natriumsalz der Trisulfosäure der chinoiden Form des di-(Äthyl-Benzyl-amino)-triphenylmethans) mit grüner Farbe in Wasser löslich.

29. Malachitgrün (Monochlorhydrat der chinoiden Form des Tetramethyldiaminotriphenylmethans) in Wasser nach Zusatz von Essigsäure mit blaugrüner bis blauer Farbe gut löslich. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Schellack. Einen eingehenden Überblick über die verschiedenen Methoden zur Untersuchung von Schellack hat O. M. Olsen¹⁾ gegeben.

Für die Bestimmung des „Unlöslichen“ werden 5 g der feingepulverten Probe in einem Kochkolben in 100 ccm 95%igem Alkohol unter 2 Stunden langem Rühren bei Siedetemperatur zur Lösung gebracht; daraufhin stellt man die Lösung in Eiswasser, filtriert durch eine ausgeglühte, poröse Extraktionshülse aus keramischem Material, wäscht die Hülse mit 100 ccm kaltem Alkohol nach und erhält somit in der Lösung den reinen Schellack. Die Extraktionshülse setzt man in einen Soxhletapparat und extrahiert mit heißem Chloroform im Verlauf einer Stunde den Wachsgehalt des Rückstandes. Die Hülse wird nunmehr zwei Stunden oder länger bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Rückstand gewogen. Durch

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 47 (1932).

nachfolgendes Glühen der Hülse kann ferner der Aschegehalt des Schellacks bestimmt werden.

Für die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wird die pulverisierte Schellackprobe 18 Stunden lang zunächst bei 92° getrocknet, um adsorbierte Gase und Feuchtigkeit zu entfernen. Dann füllt man 0,300 bis 0,600 g in ein Pyknometer von 25 ccm Fassungsvermögen ein und bestimmt die Dichte durch Übersichten der Probe mit Petroleum von bekanntem spezifischen Gewicht nach dem üblichen Differenzverfahren. Das spezifische Gewicht verschiedener Schellackproben wurde zu 1,187 bis 1,223 festgestellt, das von Schellackwachs zu 1,028.

An Stelle der bisher gebräuchlichen Anwendung von 95%igem mit Methylalkohol denaturiertem Alkohol zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile in Schellack hat C. C. Hartman¹⁾ die von n-Butylalkohol und von Äthylenglykolmonoäthylester (Cellosolve) empfohlen, die sich als Lösungsmittel für Schellackwachs und -harz besser bewährt haben. Statt der Filtration durch eine Extraktionshülse oder Baumwollschicht hat sich ferner die Filtration durch einen Glasfiltertiegel mit eingelegter Filtrierpapierscheibe und Asbestschicht geeigneter erwiesen.

Für die Bestimmung des „Unlöslichen“ in Schellack hat A. G. Stillwell²⁾ folgende Arbeitsmethode vorgeschlagen:

Das Mittelstück eines Soxhletapparates mit Syphon von 9 cm Länge und 1,90 mm Durchmesser wird im unteren Ende mit einer eingepaßten porösen Porzellanplatte abgedeckt, darauf wird nasse Baumwolle fest aufgepreßt und hierauf eine dünne Asbestschicht und locker gepackte Baumwolle aufgelegt, bis die gesamte Schichthöhe etwa 5 cm beträgt. Das so beschickte Rohr wird getrocknet und gewogen. Dieses Syphonrohr wird in ein weiteres Rohr, das nach unten ebenfalls verjüngt ist, eingesetzt, dessen verengtes Unterteil mit einem Stopfen auf dem Hals eines Rundkolbens von 150 ccm aufsitzt, während der Oberteil des weiteren Rohres einen Rückflußkühler trägt.

5 g des Schellacks werden in 50 ccm eines Gemisches von $\frac{2}{3}$ Alkohol und $\frac{1}{3}$ Tetrachlorkohlenstoff durch Erhitzen aufgelöst; die Lösung wird auf die Filterschicht aufgegossen. Nunmehr wäscht man das Filter mit heißem Alkohol nach, bis dieser praktisch farblos abläuft, setzt das Syphonrohr in den Extraktionsapparat ein und extrahiert 1 Stunde lang mit Alkohol. Das Syphonrohr wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der unlösliche Rückstand als Gewichtszunahme bestimmt.

Die Lösungsmittel können nach Gebrauch durch Destillation regeneriert werden, infolge der Anwendung von überschüssigem Alkohol ist das Lösungsmittelgemisch jedoch durch Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff auf ein spezifisches Gewicht von 1,12 einzustellen. Die Versuchsergebnisse stimmen mit denen der bisher gebräuchlichen Standardmethode praktisch

¹⁾ Bureau Standards Journ. Research Paper 7, 1105 (1931); durch Chem. Zentrbl. 103, II, 626 (1932). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 420 (1930).

vollkommen überein, dagegen weist die neue Methode Vorteile in bezug auf die Anwendung eines nichtentflammaren Lösungsmittels und Verkürzung der Untersuchungsdauer auf.

Für die Schnellbestimmung des Unlöslichen mit einer Genauigkeit bis auf 0,1–0,2% werden folgende Abänderungen vorgeschlagen. Nach der Filtration der Lösung wird der Rückstand mit siedendem Alkohol und anschließend mit siedendem Tetrachlorkohlenstoff ausgewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen. Die Zeitdauer für diese Schnellmethode beträgt weniger als 1 Stunde.

Zur Bestimmung von Wachs in Schellack löst man nach einem Vorschlag des gleichen Verfassers¹⁾ 5 g der feingepulverten Probe in 150 g Wasser, dem 3 g Natriumcarbonat zugegeben werden, durch längeres Kochen auf. Nach Abkühlen der Lösung auf 10–15° wird diese mittels eines Soxhletsyphons unter Saugen filtriert, der Rückstand zunächst mit Wasser nachgewaschen, bis dieses farblos abläuft, und nunmehr mit 50 ccm 70%igem Alkohol nachgewaschen. Der Rückstand wird getrocknet, bis die Alkoholdämpfe verschwunden sind, nachfolgend mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, das Lösungsmittel abdestilliert, der Extrakt bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Eine eingehende Untersuchung über die zweckmäßigste Methode zur Bestimmung der Verseifungszahl von Schellack haben ferner W. F. Whitmore, H. Weinberger und W. H. Gardner²⁾ durchgeführt. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die gebräuchlichste Methode der halbstündigen Verseifung mit 0,5 n-Alkalilösung am Rückflußkühler keine vollständige Verseifung ergibt. Es ist vielmehr notwendig, die Zeitdauer der Verseifung mindestens auf 2 Stunden auszu dehnen. Für die Rücktitration des Alkaliüberschusses wird Salzsäure und als Indikator Thymolblau empfohlen. Die Verseifungszahl für gewöhnlichen Schellack beträgt etwa 220–230, für gebleichtes und raffiniertes Material 255–260.

Aus dem dreistufigen Verlauf der Verseifung wird geschlossen, daß Schellack zwei verschiedenartige Esterbindungen enthält. Potentiometrische Titrationen verseifter Schellacklösungen ergaben ferner, daß die sauren Hydroxylgruppen in alkoholischer Lösung nur schwach dissoziiert sind, da ihre löslichen Kaliumsalze vollständig mit einer starken Säure wie Salzsäure titriert werden können. H. Brückner.

Für die quantitative Bestimmung von Stärke als Schlichte hat B. X. Herman³⁾ folgende Methode angegeben. Das zu untersuchende Probestück wird mit 2 n-Schwefelsäure ausgekocht und die Lösung aus einer Bürette in Benedictsche Lösung gegeben, bis deren blaue Färbung verschwindet und sich ein weißer Niederschlag von Cuprorhodanid zeigt. Das Reagens enthält im Liter Lösung 18 g Kupfersulfat, 100 g Natrium-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 387 (1930). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 48 (1932). — ³⁾ Americ. Dyestuff Reporter 22, 511, 535 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3216 (1933).

carbonat, 200 g Natriumcitrat, 125 g Kaliumrhodanid und 5 ccm einer 5%igen Kaliumferrocyanidlösung. Der Fehler der Methode soll 0,2–0,3% nicht überschreiten.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

E. Schubert. H. Brückner.

Über die Bestimmung von Opiumalkaloiden. Ein kollaborativer Vergleich von fünf Opiumgehaltbestimmungen wird von A. R. Bliss jun., E. D. Davy, J. Rosin, W. H. Blome und R. W. Morrison¹⁾ bekannt gegeben. Die Verfasser prüften voneinander unabhängig folgende Methoden zur Bestimmung des Morphins im Opium: 1. das Verfahren von J. Rosin (s. weiter unten), 2. das von R. Eder und W. Stucki²⁾, 3. N. Rustings Modifikation des Verfahrens der Niederländischen Pharmakopoe³⁾, 4. die Methode des Englischen Arzneibuches 1932, 5. das Verfahren der U. S. P. X., modifiziert durch Verwendung eines Glasfiltertrichters wie bei 3. Es wurden folgende Mengen wasserfreien Morphins in der gleichen Opiumprobe ermittelt, nach 1.: 9,87, nach 2.: 10,57, nach 3.: 8,76, nach 4.: 10,48 und nach 5.: 10,004%. Am besten wird das 1. Verfahren beurteilt das 2. ist zu umständlich und zeitraubend, außerdem bedingt die geringe Einwage große Fehler; bei der 3. Methode bezweifeln zwei Verfasser, daß die vorgeschriebene Wassermenge zum Auswaschen des Morphins genügt; die Verfahren 4 und 5 werden übereinstimmend als gut bezeichnet. Das erste Verfahren von Rosin wird wie folgt ausgeführt: 6 g Opium werden mit 40 ccm Wasser 15 Minuten verrieben, hierauf mit 30 ccm Wasser in einen Kolben gespült und während 1 Stunde alle 10 Minuten oder mechanisch geschüttelt. Nun wird auf feuchtem Filter (10–11 cm) oder Sinterglastrichter abgesaugt, mit 20 ccm Wasser gewaschen, der feuchte Rückstand im Mörser zur Paste angerieben, mit 40 ccm Wasser wieder in den ersten Kolben gespült, 10 Minuten lang geschüttelt, abgesaugt und mit Wasser bis zum farblosen Ablauf gewaschen. Die Filtrate und Waschwässer werden auf etwa 30 g eingedampft, kalt mit 3 g frischgelöschtem Kalk verrieben, mit Wasser in einen Kolben gespült und auf 54 g verdünnt. Man mischt, filtriert durch ein trockenes Filter (10–11 cm) und schüttelt 34 g des Filtrates (= 4 g Opium) mit 2 ccm Alkohol und 15 ccm Äther, setzt 1 g Chlorammon zu, verschließt und schüttelt 10 Minuten. Nachdem die Flüssigkeit über Nacht gestanden hat, dekantiert man die ätherische Flüssigkeit durch ein kleines Filter, wäscht Kolben und Inhalt mit 15 ccm Äther und schließlich noch das Filter mit einer geringen Äthermenge, nach deren Ablauf gibt man die wäßrige Flüssigkeit aufs Filter und wäscht die im Kolben haftenden Krystalle und den Filterinhalt mit Wasser bis zum farblosen Ablauf. In den Fällungskolben werden 10 ccm heißes, neutrales Methanol gegeben, man löst darin so viel wie möglich Morphin unter Schütteln auf, gießt

¹⁾ Americ. Journ. Pharm. 105, 458 (1933). — ²⁾ Pharm. Acta Helveticae 7, 259 (1932); s. das folgende Referat. — ³⁾ Arch. der Pharm. 269, 609 (1931); vergl. diese Ztschrft. 97, 147 (1934).

die Lösung auf das Morphin im Filter, fängt das Filtrat in einem neuen Kolben auf und wiederholt den Vorgang 3—4mal mit je 5—7 *ccm* Methanol, bis alles Morphin gelöst ist, setzt dem Filtrat kalt 20 oder 25 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure und 50 *ccm* Wasser zu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge gegen Methylrot als Indikator zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Schwefelsäure entspricht 0,0285 *g* wasserfreiem Morphin.

Über eine neue Methode zur Bestimmung des Morphins im Opium berichten R. Eder und W. Stucki¹⁾. Die Methode ist das Ergebnis zahlreicher Vergleichsbestimmungen und Analysen mit provisorischen Methoden, die als Vorstufen der definitiven Methode teils verbessert, teils auch wieder aufgegeben wurden. Die Entwicklung der endgültigen Analysenvorschrift wird ausführlich beschrieben. Es wird besonders auf das von H. Baggesgaard-Rasmussen und F. Reimers²⁾ angegebene Verfahren zur Bestimmung des Morphins in dem Opiumalkaloidgemisch Tetrapon²⁾ Bezug genommen. Die Methode erstreckt sich auf die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes des Opiums auf die approximative Bestimmung der in n-Salzsäure löslichen wasserfreien Extraktstoffe und auf die eigentliche Bestimmung des Morphins. Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes wird etwa 1 *g* Opiumpulver bei 103—105° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme bei einstündigem Trocknen nicht größer als 0,005 *g* ist. Für die Ermittlung der löslichen Extraktstoffe werden 0,500 *g* Opiumpulver mit 0,5 *ccm* n-Salzsäure zu einem Brei angerieben, mit n-Salzsäure in ein gewogenes Erlenmeyerkölbchen gespült und mit n-Salzsäure auf 10,25 *g* gebracht. Man schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde, filtriert so viel als möglich in ein tariertes Schälchen und wägt. Der Auszug wird auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und bei 103—105° so lange getrocknet, bis die Gewichtsabnahme bei einstündigem Trocknen nicht größer als 0,03 *g* ist. Der Rückstand wird gewogen und in Prozente (x) umgerechnet nach der Formel:

$$x = \frac{m(1950 + y)}{p - m},$$

wobei y = Feuchtigkeitsgehalt des Opiums in Prozenten, p = abgewogene Menge Opiumauszug in Gramm, m = ermittelter Trockenrückstand von p in Gramm. Zur eigentlichen Bestimmung des Morphins werden 1,300 *g* Opiumpulver mit 1 *ccm* n-Salzsäure zu einem gleichmäßigen Brei angerieben mit n-Salzsäure in eine gewogene Arzneiflasche von 50 *ccm* gespült und durch Zusatz von n-Salzsäure auf das Gesamtgewicht von 27,30 — $\frac{(x + y) \cdot 1,3}{100}$ *g* ergänzt. Man schüttelt

$\frac{1}{2}$ Stunde und filtriert durch ein Filter von 7 *cm*. 20 *g* des Filtrates (= 1 *g* Opiumpulver) werden in einen 125—150 *ccm* fassenden Scheidetrichter eingewogen dessen Hahnschliff mit 1 Tropfen Wasser anstatt mit Fett gedichtet ist. Zwecks Extraktion der Nebenalkaloide setzt man 30 *ccm* Chloroform-Isopropylalkohol (3 + 1) zu, schüttelt, versetzt tropfenweise unter Schwenken mit 2,5 *ccm* 10 n-Natronlauge, läßt

¹⁾ Pharm. Acta Helvetiae 7, 259 (1932). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrift. 98, 223 (1934).

10 Minuten stehen und schüttelt 2 Minuten kräftig. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die Chloroform-Isopropylalkoholschicht ohne emulgierte Zwischenschicht (die höchstens bis 3 *ccm* betragen darf) in einen zweiten gleichbeschaffenen Scheidetrichter abgelassen. Das Ausschütteln wird noch 2mal wiederholt. Die im zweiten Scheidetrichter vereinigten, die Nebenalkaloide enthaltenden Chloroform-Isopropylalkoholauszüge werden zwecks Extraktion vorhandener kleiner Morphinmengen 2 Minuten mit 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge geschüttelt; nach Trennung der Schichten wird die Chloroform-Isopropylalkoholschicht aus dem Scheidetrichter durch ein glattes, mit Chloroform benetztes Doppelfilter von 8 *cm* in einen mit einigen Glasrohrabschnitten beschickten und mit diesen gewogenen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm* abfiltriert. Die im Scheidetrichter verbleibenden 10 *ccm* 0,1 n-Natronlauge werden 2 Minuten mit 20 *ccm* Äther ausgeschüttelt, sobald sich die Schichten getrennt haben, vereinigt man mit der im ersten Scheidetrichter verbliebenen natronlauge-alkalischen Lösung und filtriert die Ätherschicht unter Nachwaschen mit etwas Äther zu den Chloroform-Isopropylalkoholauszügen, welche die Nebenalkaloide enthalten. Zu deren approximativen Bestimmung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand bei 103—105° getrocknet und gewogen. Das Gewicht mit 100 multipliziert ergibt die Roh-Nebenalkaloide in Prozenten. Zur Extraktion des Morphins werden die vereinigten natronlauge-alkalischen Lösungen mit 60 *ccm* Chloroform-Isopropylalkoholmischung und 0,6 *g* feinem Ammonsulfat vermischt und 2 Minuten kräftig geschüttelt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird der Chloroform-Isopropylalkoholauszug ohne emulgierte Zwischenschicht aus dem Scheidetrichter durch ein glattes mit Chloroform benetztes Doppelfilter von 8 *cm* in einen mit Glasrohrabschnitten beschickten Kolben von 300 *ccm* abfiltriert. Das Ausschütteln wird noch 2mal mit je 40 *ccm* Chloroform-Isopropylalkoholmischung wiederholt und die Auszüge werden durch das gleiche Filter zum ersten Auszug filtriert; zuletzt wäscht man mit etwas Chloroform-Isopropylalkohol nach. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad löst man den Rückstand mit 5 *ccm* Weingeist unter gelindem Erwärmen vom Boden des Kolbens los, setzt 15 *ccm* 0,1 n-Salzsäure zu und löst das Morphin ohne zu erwärmen. Man verdünnt mit 100 *ccm* ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, setzt 10—12 Tropfen Methylrotlösung hinzu und titriert mit 0,1 n-Natronlauge bis zum Verschwinden der Rotfärbung zurück. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure = 0,0285 *g* $C_{17}H_{19}O_3N$. Mit 100 multipliziert wird der Morphingehalt des Opiums in Prozenten erhalten.

Ein internationales Verfahren zur Bestimmung des Morphingehaltes im Opium wird von L. van Itallie¹⁾ mitgeteilt. Die Hygienekommission des Völkerbundes beauftragte einen Sonderausschuß mit der Ausarbeitung einer Analysenmethode, die wie folgt festgelegt wurde: Die Untersuchung zerfällt in drei Teile, 1. Bestimmung der Feuchtigkeitsgehalt, 2. Bestimmung des Extraktgehaltes und 3. Morphin-

¹⁾ Pharm. Weekbl. 71, 4 (1934).

bestimmung. Das Opium wird als feines Pulver, welches durch ein Sieb mit 0,3 mm Maschenweite (Sieb V des DAB 6) geht, angewandt. 1 g davon, auf ± 5 mg genau gewogen, wird bei 103–105° getrocknet, bis nach 1 Stunde der Gewichtsverlust nicht mehr als 5 mg beträgt. Der Gewichtsverlust in Prozenten = F. Zur Bestimmung des Extrakt- und Morphingehaltes werden vorbereitend 4 g Opiumpulver, wie vorher genau gewogen, mit 1 g Calciumhydroxyd und 10 ccm Wasser homogen angerieben; man setzt hierauf 10 ccm Wasser zu, rührt $\frac{1}{4}$ Stunde und spült mit Wasser ad 45 g (auf 0,1 g genau) in einen gewogenen Kolben, verschließt, schüttelt $\frac{1}{2}$ Stunde und filtriert durch ein Schottfilter 3 G 3. 3 g des Filtrates werden auf dem Wasserbad eingedampft, bei 103–105° getrocknet, bis der Gewichtsverlust nach 1 Stunde nicht größer als 3 mg ist. Das Gewicht des Trockenrückstandes = M g. Der Extraktgehalt = E ergibt sich aus der Formel

$$E = \frac{(1000 + F) M}{3 - M}. \quad \text{Zwecks Bestimmung des Morphingehaltes werden}$$

25 g des obigen Filtrates mit 2,5 ccm 90 Vol%igem Alkohol und 12,5 ccm Äther gemischt, mit 1 g Chlorammon $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt und verschlossen über Nacht stehen gelassen. Hierauf wird wieder kräftig geschüttelt und durch ein Filter von Schott 3 G 4 filtriert, ohne die oberen Teile des Filters zu benetzen, schwach abgesaugt, der Kolben mit 3 ccm Äther, mit diesem auch das Filter durch Neigen gewaschen. Der Äther wird durchgesaugt, Kolben und Filter in der gleichen Weise mit gesättigter wäßriger Morphinlösung ausgewaschen, bis keine Chloridreaktion mehr erhalten wird. Kolben und Filter werden bei 103–105° getrocknet, nach dem Erkalten wird die innere Wand des Filters vom oberen Rand ab 0,5 cm breit mit Vaseline eingefettet und das Filter auf eine 300 ccm Saugflasche gesetzt. Die Morphinkristalle im Kolben werden in 10 ccm Methanol warm gelöst; die Lösung wird auf das Filter gebracht, auf welchem nun durch Bewegen die Hauptmenge des Morphins gelöst wird; man saugt ab, wiederholt den Vorgang mit je 10 ccm Methanol, reinigt hierauf mit 10 ccm Methanol Trichter und Rohr von Morphin und löst in den vereinigten Lösungen etwa abgeschiedenes Morphin durch Erwärmen. Die klare Lösung wird gegen 5–10 Tropfen Methylrotlösung (1 = 2000) mit 0,1 n-Salzsäure oder 0,1 n-Schwefelsäure auf schwaches Orange titriert. Man setzt 120 ccm frisch ausgekochtes und wieder erkaltetes Wasser zu und titriert auf beginnendes Rot zu Ende; verbrauchte ccm 0,1 n-Säure = A. Der Morphingehalt wird nach folgenden Formeln berechnet: Morphingehalt in Prozenten des wasserfreien

$$\text{Opiums} = \frac{(1000 + E + F) (A + 1) 0,114}{100 - F}; \quad \text{in Prozenten des ursprünglichen}$$

$$\text{Opiums} = \frac{(1000 + E + F) (A + 1) 0,114}{100}.$$

Zur Analyse des Opiums, Bestimmung der sechs Hauptalkaloide gibt B. Kljatschkina¹⁾ eine in Tabellen zusammengefaßte

¹⁾ Arch. der Pharm. 271, 558 (1933).

Übersicht bezüglich der Eigenschaften der Alkaloide und ihrer Unterscheidungsmöglichkeiten. Es wurden die Alkaloide Morphin, Narcein, Narcotin, Papaverin, Kodein und Thebain untersucht: 1. nach Strukturformel und Verhalten der Alkaloide gegen Säuren und Alkalien; 2. nach der Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln; 3. nach dem Verhalten der Alkaloide beim Ausschütteln; 4. nach der Löslichkeit der Chlorhydrate der Alkaloide in Chloroform und Ausschüttelbarkeit derselben und 5. nach der Löslichkeit verschiedener Salze der Alkaloide in Wasser und Alkohol. Mit Hilfe der in den Tabellen gegebenen Daten ließen sich eine ganze Reihe von Trennungsmethoden für die sechs Hauptalkaloide zusammenstellen, die in fünf Varianten beschrieben werden. Die erste Variante, welche den Vorzug verdient, sei hier kurz wiedergegeben: Der Opiumauszug wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform enthält Narcotin, Papaverin, Kodein und Thebain, in der alkalischen Lösung befinden sich Morphin und Narcein, diese wird angesäuert, schwach ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt, wobei Narceinchlorhydrat ins Chloroform geht. Die salzsaure Lösung enthält noch etwas (mit Ammoniak nicht gefälltes) Morphin, sie wird mit Phenolchloroform ausgeschüttelt, dem Phenolchloroform das Morphinchlorhydrat mit Wasser entzogen, das Phenol mit Äther entfernt, die wäßrige Lösung eingeengt und der Morphinrest mit Ammoniak gefällt. Die erste Chloroformausschüttelung wird abgedampft, der Rückstand in Essigsäure gelöst, die Mischung mit Natronlauge gegen Lackmuspapier neutralisiert. Narcotin und Papaverin fallen aus, die Acetate des Kodeins und Thebains bleiben in Lösung. Narcotin und Papaverin werden in alkoholischer Kalilauge gelöst, das Narcotin durch Kochen verseift. Der Alkohol wird verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und das Papaverin ausgeschüttelt. Die Lösung des narcotinarmen Natriums wird angesäuert, das Narcotin durch Kochen regeneriert und nach erneutem Alkalisieren ausgeschüttelt. Die Lösung von Kodein und Thebainacetat wird mit Natronlauge alkalisiert, mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform fast entfernt und mit Wasser gekocht; Kodein geht in Lösung, Thebain bleibt zurück. Das Kodein wird aus der wäßrigen Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, das Thebain in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Weinsäure gefällt. Zu dem Verfahren werden in der Originalarbeit alle Einzelheiten, sowie die erzielten Resultate genau beschrieben.

Über titrimetrische Untersuchung des Opials berichtet J. M. A. Hegland¹⁾. Die Versuche dienten zur Ermittlung titrimetrischer Kennzahlen für die in die niederländische Pharmakopoe V aufgenommene Zubereitung „Hydrochlorates Alcaloideorum principalium Opii“ kurz auch „Opial“ genannt. Ein vom Verfasser selbst hergestelltes Präparat verbrauchte gegen Neutralrot 8,8; gegen Phenolphthalein 23,3 *ccm* 0,1 n-Lauge beim Zurücktitrieren gegen Neutralrot 4,6; gegen Bromphenolblau 12 *ccm* 0,1 n-Salzsäure. Die gefundenen Werte stimmten gut mit vorher für die einzelnen Alkaloide ermittelten Zahlen überein.

¹⁾ Pharm. Weekbl. 70, 354 (1933).

Bei Vergleichsversuchen muß auf den Wassergehalt des Opials Rücksicht genommen werden.

Über Oxydimorphin teilen A. Leulier und B. Drevon¹⁾ mit: Die sehr empfindliche Fällungsreaktion mit Kaliumferriocyanid wird auch in Gegenwart von Natriumacetat aus Morphin erhalten, wenn vorher kein Oxydimorphin zugegen war. Die Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Formol ist inkonstant und offenbar abhängig von der Gegenwart oxydierender Verunreinigungen. Eine spezifische Reaktion wird erhalten, wenn man kleinste Alkaloidkrystalle in Schwefelsäure löst und 3 Tropfen Essigsäureanhydrid zufügt, wobei ein schöner grüner Ring an der Berührungsfläche entsteht. Beim Schütteln wird die ganze Lösung grün; bei Überschuß von Essigsäure tritt jedoch ein schmutziges Braun auf. Morphin gibt rotvioletten, Kodein blavioletten und Heroin gelborangen Ring, er fehlt bei Strychnin, Atropin, Pilocarpin und Eserin. Bei Untersuchung des Blutes kann Oxydimorphin qualitativ nachgewiesen werden, wenn die Enteiweißung mit Trichloressigsäure vorgenommen wurde. Der Nachweis des Überganges von Morphin in Oxydimorphin in vivo ist nicht gelungen, frühere positive Befunde dürften mit der Unzuverlässigkeit der Schwefelsäure-Formolreaktion zusammenhängen. Eindeutig nachgewiesen ist jedoch, daß in vitro Oxyhämoglobin Morphin stets und schnell in Oxydimorphin verwandelt. Oxydimorphin ist nicht toxischer als Morphin. Die schwächere Wirkung nach Injektionen wird durch die schlechtere Löslichkeit erklärt.

Von L. Kofler und A. Kofler²⁾ werden Untersuchungen über die Schmelzpunkte und Krystallformen des Morphins veröffentlicht. Sowohl über den Schmelzpunkt des Morphins, als auch über die Temperatur, bei welcher das Krystallwasser entweicht, finden sich in der Literatur verschiedene z. T. widersprechende Angaben. Zur Klärung dieser Fragen führten die Verfasser eingehend beschriebene Versuche mit Hilfe der Mikroschmelzpunktbestimmung und krystalloptischer Methoden aus. Dabei wurden drei verschiedene Krystallformen des Morphins festgestellt, und zwar eine krystallwasserhaltige und zwei wasserfreie Formen; alle drei Formen gehören dem rhombischen Krystallsystem an. Das wasserfreie Morphin, das man am besten durch Sublimation erhält, krystallisiert in zwei Modifikationen, von denen die metastabile scharf bei 197°, die stabile über 240° unter Zersetzung schmilzt. Die krystallwasserhaltigen Krystalle, die durch Krystallisation aus Lösungsmitteln und durch Fällung gewonnen wurden, verlieren das Krystallwasser ab 130°; die Mehrzahl der Krystalle geht dabei in die wasserfreie stabile Form über.

L. und A. Kofler³⁾ berichten auch über die Krystallformen und Schmelzpunkte von Opiumalkaloiden. Wasserfreies Kodein, durch Mikrosublimation bei 140° erhalten, oder aus Benzol, kurz prismatische, sechseckige, der stabilen Form des Morphins gleichende Krystalle und rechteckige, der metastabilen Form des Morphins gleichende Plättchen

¹⁾ Bull. de la soc. de chim. biol. 14, 521 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 2800 (1934). — ²⁾ Arch. der Pharm. 271, 387 (1933). — ³⁾ Arch. der Pharm. 272, 537 (1934).

$F = 155^\circ$; Kodein mit 1 Mol H_2O aus wäßriger Lösung schmilzt bei $64-67^\circ$. Papaverin, erhalten durch Mikrosublimation bei $135-140^\circ$ und 11 mm Quecksilberdruck, bildet kurz prismatische, seltener stengelige Krystalle mit vorwiegend sechseckigem oder weniger häufig rechteckigem Umriß. Auf verschiedenen Wegen erhaltene Krystalle des Papaverins schmelzen bei 147° . Thebain, dessen Mikrosublimat bei $170-180^\circ$ hergestellt wurden, bildet kurze prismatische Krystalle; $F =$ scharf 194° . Narcotin, durch Mikrosublimation bei $150-160$ und 11 mm Quecksilberdruck gewonnen, bildet kurz prismatische, seltener stengelige Krystalle der disphenoidischen Klasse des rhombischen Systems; aus Lösungen in 70%igem Alkohol erhält man stengelige Krystalle, $F = 174^\circ$. Infolge der Ähnlichkeit der Krystallformen der Opiumalkaloide ermöglicht die einfache mikroskopische Betrachtung keine Unterscheidung und Identifizierung dieser Alkaloide. Als praktisch brauchbare physikalische Konstante erweist sich der unter dem Mikroskop bestimmte Schmelzpunkt der Krystalle.

Einen Beitrag zur Extraktion und Bestimmung von Morphin veröffentlicht A. I. Portnow¹⁾. Man macht die Substanz schwach essigsauer und extrahiert mit Alkohol; eine Flüssigkeit wird zuvor eingedampft. Nach Verjagen des Alkohols wird etwas salzsäurehaltiges Wasser zugesetzt und mit Äther geschüttelt. Zur Entfernung der in Chloroform löslichen Verunreinigungen wird das Morphin mit Chloroform behandelt. Nach Neutralisation der Salzsäure gibt man 5 ccm 4%ige Natriumbicarbonatlösung auf 20 ccm Flüssigkeit zu und schüttelt mit dem gleichen Volumen eines Gemisches von 1 Teil Isopropylalkohol und 3 Teilen Chloroform. Nach Zusatz von 5 ccm 4%iger Sodalösung schüttelt man nochmals durch und behandelt die wäßrige Schicht noch 4mal mit Isopropylalkohol-Chloroform. Den Verdampfungsrückstand versetzt man mit 0,1 n-Salzsäure und titriert mit 0,1 n-Natronlauge zurück.

E. N. Winogradowa²⁾ teilt eine konduktometrische Analysenmethode schwacher Alkaloidlösungen und des Morphins im technischen Opium mit, die zur Bestimmung von Chinin, Strychnin, Morphin, Atropin und Kodein in sehr verdünnten Lösungen (millinormalen Lösungen) ausgearbeitet wurde. Die Feststellung der Leitfähigkeit erfolgte nach der üblichen Anordnung. Zur Titration diente eine Natronlauge, deren Konzentration 5–10mal die Konzentration der Alkaloidlösung übersteigen muß. Das Alkaloid wird in einer Mischung von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Wasser gelöst³⁾. Es können nach dieser Methode Alkaloidmengen von 1 mg genau bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Morphingehaltes im technischen Opium ist es erforderlich, zunächst auf konduktometrischem Weg die Gesamtacidität der Säure

¹⁾ Pharm. Journ. (ukrain.) 1931, S. 292; durch Chem. Zentrbl. 104, I, 3605 (1933). — ²⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 6, 150 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2430 (1933). — ³⁾ Aus der vorliegenden Quelle ist nicht ersichtlich, ob es sich um die Titration von Alkaloidsalzen, die im Wasser und Alkohol gelöst werden, handelt, oder woher sonst die zu titrierende Säure stammt.

mit 0,1 n-Baritwasser zu bestimmen. Um die Menge der Alkaloide zu ermitteln wird mit 0,1 n-Salzsäure zurücktitriert: der erste Knick auf der Leitfähigkeitskurve entspricht dem Ba-Überschuß, der zweite dem Gesamtalkaloid. Darauf wird eine neue Portion der Lösung bei 62° im Thermostaten mit 0,07 n-Bariumhydroxydlösung titriert. Der Knickpunkt auf der Leitfähigkeitskurve zeigt den Neutralisationspunkt für die Phenolgruppe des Morphins an.

Eine neue kennzeichnende Reaktion des Papaverins teilt L. Ekkert¹⁾ mit. Gibt man zu etwa 0,01 g Papaverin oder Papaverinhydrochlorid etwa 0,02 g trockenes Zinkchlorid und 5 Tropfen Benzoylchlorid und erhitzt den Inhalt des Reagensglases über kleiner Flamme vorsichtig, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst rosa, rosenschwarz bis blutrot, verblaßt nachher und wird dann gelb bis goldgelb mit auf fallender grüner Fluoreszenz. Mit 1–2 ccm Weingeist versetzt wird die fluoreszierende Lösung grünlichgelb und fluoresziert unter der Quarzlampe prachtvoll gelblichgrün. Die Reaktion ist ziemlich empfindlich, auch bei größerer Verdünnung ist besonders die Fluoreszenz unter der Quarzlampe deutlich.

A. R. Bliss jun., E. D. Davy, W. H. Blome, N. T. Chamberlin, R. W. Morrison und R. I. Grantham²⁾ berichten über eine kollaborative Untersuchung eines Gehaltsbestimmungsverfahrens für die campherhaltige Opiumtinktur U. S. P. Zur Bestimmung des Morphins in der genannten Opiumtinktur, welche der Tinktura Opii benzoica D. A. B. 6 entspricht, werden nach dem Ergebnis der voneinander unabhängigen Nachprüfungen 100 ccm mit 2 ccm etwa 0,5 n-Schwefelsäure auf dem Dampfbad auf etwa 10 ccm eingedampft, unter Nachspülen mit 2mal 10 ccm 0,5 n-Schwefelsäure und falls nötig, mit etwas Chloroform-Alkohol-Mischung (85 + 15) in einen Scheidetrichter gebracht, man setzt 9 g Natriumchlorid zu, neutralisiert mit 23%iger Ammoniaklösung tropfenweise genau, fügt 8 Tropfen davon im Überschuß zu und schüttelt mit 2mal 30 und 2mal 20 ccm Chloroform-Alkohollösung, wenn nötig noch mit weiteren Mengen bis zur Erschöpfung aus. Wurden mehr als 100 ccm Chloroform-Alkohol gebraucht, so müssen im folgenden entsprechend größere Mengen der Reagenzien angewendet werden. Die in einem zweiten Scheidetrichter gesammelten Auszüge werden mit 15, 15, 10 und 10 ccm einer mit Natriumchlorid gesättigten Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser ausgeschüttelt; die in einem dritten Scheidetrichter vereinigten, das Morphin enthaltenden alkalischen Auszüge werden mit 10 ccm Chloroform gewaschen, dann mit Salzsäure genau neutralisiert, mit 1 ccm Salzsäure im Überschuß versetzt, man kühlt ab und schüttelt mit 10 ccm Chloroform aus, dieses wird in einem vierten Scheidetrichter mit 5 ccm gesättigter und mit 3 Tropfen Salzsäure versetzter Salzlösung ausgeschüttelt und nach Verwerfen des Chloroforms die salzsaure Salzlösung in den dritten Scheidetrichter zurückgegeben. Diese Flüssigkeit wird mit 28%iger Ammoniaklösung bis

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 74, 24 (1933). — ²⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. 22, 291 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2713 (1933).

zur alkalischen Reaktion und dann noch mit 8 Tropfen im Überschuß versetzt, abgekühlt. Das Alkaloid wird mit Chloroform-Alkohol-Mischung ausgezogen; die Lösungen filtriert man durch mit Chloroform-Alkohol angefeuchtete Watte in ein Becherglas, engt auf etwa 1 *ccm* ein, löst in 10 *ccm* neutralem Alkohol unter Erwärmen, vertreibt das Chloroform und setzt 0,02 n-Schwefelsäure in 2–5 *ccm* Überschuß zu (Methylrot als Indikator); einen etwaigen ungelösten Rückstand löst man durch Erwärmen, verjagt den Alkohol größtenteils, kühlt ab, setzt 15–20 *ccm* ausgekochtes kaltes Wasser zu und titriert mit 0,02 n-Natronlauge zurück. 1 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure = 0,00571 g Morphin. E. Schubert.

Bei der Wasserbestimmung in Drogen ist nach Untersuchungen von G. Junghans¹⁾ deren Trocknung bei 100° nicht statthaft, da hierbei neben Wasser auch beträchtliche Mengen ätherischer Öle verdampfen. Es wird vielmehr die Anwendung folgenden Verfahrens empfohlen.

Das hierfür benötigte Gerät besteht aus einem für die Alkoholzahlbestimmung im D.A.B. VI als Vorlage beschriebenen Meßgefäß von 25 *ccm* Inhalt, das mit Wasser gekühlt wird, auf dessen Boden sich 0,25 g Natriumbicarbonat befinden und das mit einem doppelt durchbohrten Korkstopfen verschlossen ist. In der einen Bohrung wird ein Wasserkühler eingeführt, in die andere ragt ein senkrecht gebogenes Ableitungsrohr eines Destillationskolbens von 100 *ccm* Inhalt. In diesem Kolben werden 10 g der Droge mit Xylol übergossen, 15 *ccm* des letzteren werden abdestilliert, zu dem Destillat gibt man zwecks Zerstörung der Emulsionsbildung 0,95 *ccm* einer 12,5%igen Salzsäure zu und bestimmt das Volumen des überdestillierten Wassers. Von diesem werden 1 *ccm* (0,95 *ccm* Salzsäure + 0,05 *ccm* Wasser aus dem Bicarbonat) abgezogen, der mit 10 multiplizierte Restgehalt ergibt direkt den Prozentgehalt der Droge an Wasser, da die ätherischen Öle im Xylol gelöst bleiben.

Bei Anwendung dieses Verfahrens konnte festgestellt werden, daß der höchstzulässige Wassergehalt von Folia Digitalis mit 3% von dieser Droge stets weit übertroffen wird (4–7%). Allgemein wird darauf hingewiesen, daß Drogen mit mehr als 8% Wassergehalt nicht mehr als pharmazeutisch einwandfrei angesehen werden sollten.

H. Brückner.

¹⁾ Apoth. Ztg. 49, 1084 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3018 (1934).

Druckfehlerberichtigung.

Im Heft 3/4 des Bandes 101, Umschlagseite IV, Zeile 12 von oben und im Heft 1/2 des Bandes 102, Seite 20, Zeile 14 von oben muß es heißen: „A. Samoilow“ statt „Ssamoslon“, bzw. „Ssamoilow“.

Die Anwendung der polarographischen Methode¹⁾ in der analytischen Chemie.

I. Theoretische Einführung.

Von

H. J. Antweiler, Bonn.

[Eingegangen am 19. August 1935.]

Die polarographische Methode ist ein elektrochemisches Meßverfahren, das die Polarisationserscheinungen an einer geeigneten Elektrode zur gleichzeitigen qualitativen und quantitativen Analyse einer Lösung auswertet.

Zwischen einer Quecksilbertropfkathode (Abb. 32) A und einer großflächigen Quecksilberbodenanode B befindet sich eine Lösung C, die reduzierbare Ionen enthält. Legt man mit Hilfe eines Akkumulators D und eines Potentiometers E an beide Elektroden eine Spannung, die man kontinuierlich erhöht und beobachtet das Ampèremeter F, so erhält man eine Kurve, wie sie Abb. 33 (S. 386) zeigt. Die Stromstärke steigt bei wachsender Spannung erst unmerklich, um dann bei einem Potential, das J. Hey-

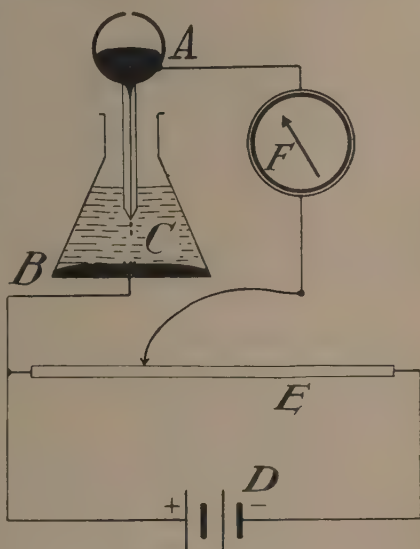


Abb. 32.

rovský Abscheidungs- oder Reduktionspotential genannt hat, sehr rasch anzusteigen. Bei weiterer Erhöhung der Spannung wird die Stromstärke wieder konstant: es hat sich ein Sättigungsstrom herausgebildet, dessen Größe von der Spannung unabhängig ist und nur von der Konzentration des Kations in der Lösung abhängt. Anodische Vorgänge treten bei dieser Anordnung nicht in Erscheinung, da die Anode durch ihre große Oberfläche praktisch unpolarisierbar ist.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrift. 91, 206 (1933); 92, 321 (1933); 97, 202 (1934).

Der Verlauf dieser Stromstärke-Spannungskurve sei hier kurz erläutert (Abb. 33). Bis zu einer Spannung, die etwas höher ist als das Abscheidungspotential, wird die Stromstärke durch die vollständige Polarisation an der Oberfläche des Quecksilbertropfens bedingt. Stromstärke und Spannung stehen hierbei in exponentieller Beziehung. Eine Vergrößerung der Spannung um 58 MV bewirkt bei einwertigem Kation und Zimmertemperatur eine Erhöhung der Stromstärke um eine Zehnerpotenz, da die Konzentration des Amalgams an der Tropfen-

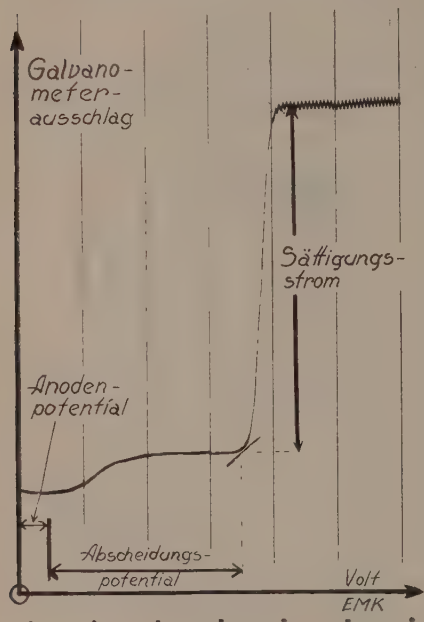


Abb. 33.

oberfläche sich um das Zehnfache erhöht¹⁾ und an der Oberfläche eines jeden Tropfens die zehnfache Menge an Kationen abgeschieden wird. (Unter Stromstärke ist hier der Ausschlag des langsam schwingenden Galvanometers zu verstehen, der proportional der auf jedem Tropfen reduzierten Anzahl an Kationen ist; der exakte Wert der Stromstärke bei der Abscheidung des Kations während der Tropfenbildung wird nicht angezeigt.) In diesem Kurventeil definiert Heyrovský das Abscheidungspotential als das Potential desjenigen Punktes der Kurve, der unter definierten Koordinaten durch eine Tangente im Winkel von 45° festgelegt wird. Dieses Abscheidungspotential ist eine für jedes Metall charakteristische Größe, die durch

Messen des Anodenpotentials und der angelegten Spannung bestimmt werden kann, da die Summe des Anoden- und Abscheidungspotentials, d. h. die Summe der Potentiale Anode/Lösung und Lösung/Kathode bei vollständiger Polarisation gleich der polarisierenden EMK ist. Es gilt daher die Beziehung:

$$\pi_{\text{Absch.}} = \text{EMK} - \pi_{\text{Anod.}}$$

Das Abscheidungspotential wird immer auf die n-Kalomelektrode bezogen, zu seiner Bestimmung genügt, wie oben gesagt, die Messung

¹⁾ Näheres siehe W. Kemula, Ztschrft. f. Elektrochem. 37, 779 (1931) vergl. diese Ztschrft. 91, 206 (1933).

des Anodenpotentials. Der hierbei gefundene Wert wird, je nachdem er positiver oder negativer als das Potential der n-Kalomelektrode ist, von der polarisierenden EMK abgezogen oder zu ihr hinzugezählt.

Bei Potentialen, die größer sind als das Abscheidungspotential, wird der Verlauf der Kurve durch eine andere Erscheinung bedingt. Die Kationen, die sich in unmittelbarer Nähe der Tropfenoberfläche befinden, bzw. die zu ihr hindiffundieren können, reichen nicht mehr aus, um die Kathode vollständig zu polarisieren. Daher wird dieser Teil der Kurve nicht mehr von der polarisierenden Spannung, sondern nur noch von der räumlich begrenzten Reduktionsfähigkeit der Kathode abhängen. Die Stromstärke ist daher durch die Anzahl der Kationen bedingt, die sich in der Nähe des Tropfens befinden; da diese Zahl proportional der Konzentration ist, wird auch die Größe des Sättigungsstromes durch die Konzentration des Kations bedingt und ist ihr direkt proportional.

Es sei hier kurz zusammengefaßt: Die Stromstärke ist im ersten Teil der Kurve durch die vollständige Polarisierung der Oberfläche eines jeden Tropfens bedingt und von der angelegten EMK abhängig; auf diesem Kurventeil liegt das Abscheidungspotential, das für jeden reduzierbaren Körper charakteristisch ist und eine qualitative Bestimmung des Kations gestattet; der Sättigungsstrom der bei höheren Potentialen auftritt, ist durch die räumlich begrenzte Reduktionswirkung der Kathode bedingt und daher von der Konzentration des reduzierten Kations abhängig; er gewährleistet die quantitative Bestimmung des Kations.

Zwei Kurven lassen sich nur dann quantitativ vergleichen, wenn sie unter den gleichen äußeren Bedingungen aufgenommen worden sind, d. h. wenn 1. die Tropfgeschwindigkeit der Kathode, 2. die Viskosität und 3. die Temperaturen der Lösungen die gleichen waren. Dies sind Bedingungen, die, wie weiter unten beschrieben wird, mit genügender Genauigkeit unschwer zu reproduzieren sind.

Da die Sättigungsströme verschiedener reduzierbarer Komponenten in einer Lösung sich addieren, kann ohne gegenseitige Störung, nachdem der Sättigungsstrom des ersten Kations eingetreten ist und die Kurve wieder parallel der Abszisse verlaufen würde, das Abscheidungspotential eines zweiten Kations mit seinem Sättigungsstrom ausgewertet werden usw. Bis zu acht reduzierbaren Ionen können in einer Lösung ohne Trennung nebeneinander bestimmt werden. In manchen Fällen genügt ein Unterschied der Abscheidungspotentiale von nur 70 MV, um zwei Kationen in einer Lösung mit ausreichender Genauigkeit qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Die Analyse zweier Lösungen, die fünf reduzierbare Komponenten enthalten, zeigt Abb. 34 und 35 (S. 388 u. 389).

Die Empfindlichkeit der Bestimmung kann so weit gesteigert werden, daß noch 10^{-5} Mol reduzierbarer Substanz im Liter nachweisbar sind. Die zur Analyse benötigte Lösungsmenge kann auf 40 mg vermindert werden; in Spezialgefäßen kann also noch das Volumen eines Tropfens analysiert werden. Da von der Kathode nur ein geringer Bruchteil der Substanz reduziert wird, verbraucht sich die Lösung praktisch nicht, so daß mehrere Kontrollanalysen mit der gleichen Lösung vorgenommen werden können. Die Genauigkeit der

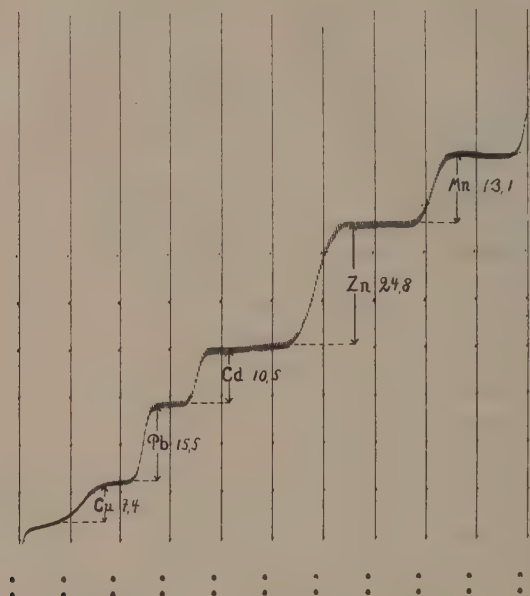


Abb. 34.

Analyse kann bis auf $\pm 0,5\%$ des angezeigten Wertes gesteigert werden.

Die Bestimmung hochmolekularer Stoffe ist von dieser Art der polarographischen Analyse prinzipiell verschieden.

Eine 0,001 n-Kaliumchloridlösung enthält in geringen Mengen Luft-sauerstoff. Bei genügender Empfindlichkeit erkennt man die beiden Reduktionsstufen, an denen der Sauerstoff erst zu Wasserstoffperoxyd und dann zu Wasser reduziert wird. Die erste Welle — so nennt Heyrovský die durch Abscheidungspotential und Sättigungsstrom eines Kations bedingte Kurve — verläuft aber nicht normal, sondern die Stromstärke steigt, wie Abb. 36 (Kurve I) (S. 389) zeigt, bis zu einem

Maximum, um dann plötzlich auf den Wert des Sättigungsstromes abzufallen. Dieses exakt reproduzierbare Maximum des Sauerstoffs¹⁾

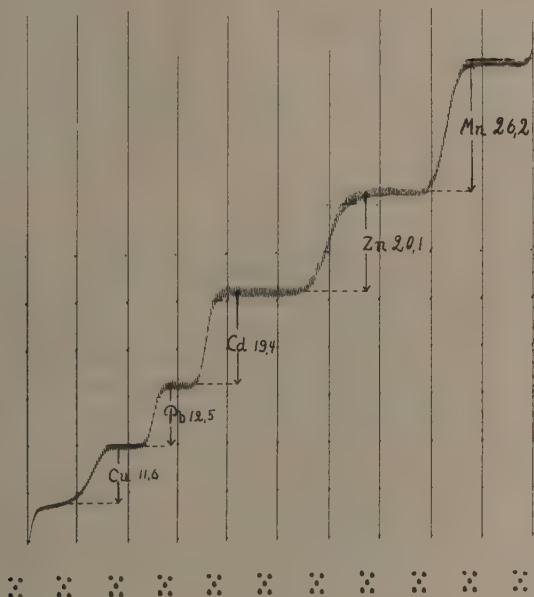


Abb. 35.

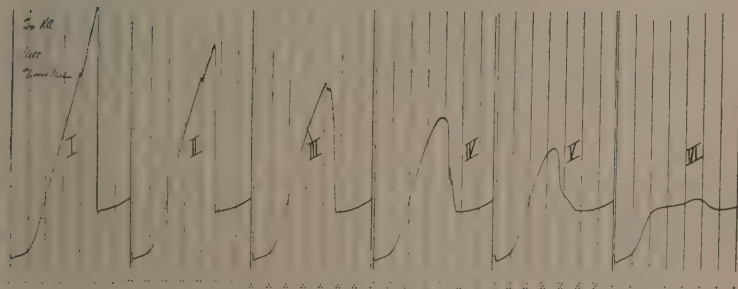


Abb. 36.

Zu 20 ccm 0,001 n-Kaliumchloridlösung (I) wurden 0,2 (II), 0,4 (III), 0,8 (IV), 1,6 (V), 10 (VI) ccm einer 0,0001 m-Fuchsinlösung hinzugegeben.

¹⁾ Eine restlos befriedigende Erklärung für diese Erscheinung steht noch aus. Den Versuch zu einer Deutung siehe N. W. Emelianova und J. Heyrovský, Trans. Faraday Soc. 24, 257 (1928); vergl. diese Ztschrft. 92, 342 (1933).

wird, wie experimentell festgestellt, durch vornehmlich oberflächenaktive Körper, die man zu der 0,001 n-KCl-Lösung zufügt, unterdrückt (Kurve II—VI Abb. 36, S. 389); bei genügender Zugabe zeigt sich dann die normale Welle des Sauerstoffs ohne Störung. Diejenige Menge, die das Sauerstoffmaximum auf genau die Hälfte seines Wertes zu unterdrücken vermag, ist eine spezifische Größe für jeden hochmolekularen Stoff. Sie wird bei der Bestimmung von Farbstoffen, Fermenten, Alkaloiden usw. herangezogen. Die Empfindlichkeit dieser Bestimmung ist außerordentlich groß, man kann z. B. Fuchsin noch in einer Verdünnung $1:10^7$ nachweisen.

Apparatur.

Es gibt drei prinzipiell verschiedene Apparaturen zur Auswertung der Stromstärke-Spannungskurven. Erstens eine Kohlrausch-Walze, an der eine definierte Spannung liegt, wird durch einen Motor gedreht; so wird eine steigende Spannung erzeugt, deren Wert durch die Stellung des Abgreifers auf der Walze festgelegt ist. Die Stromstärke wird entweder in gleichen Zeitabständen beobachtet oder durch photographisches Papier, das synchron der Walze läuft, aufgezeichnet.

Nach diesem Prinzip arbeitet die Apparatur von E. Bose¹⁾, der Polarograph von J. Heyrovský und M. Shikata²⁾ und das vom Verfasser entwickelte Gerät, das weiter unten beschrieben werden soll. Oder es wird zweitens eine beliebig steigende Spannung erzeugt, und ein Lichtzeiger wird auf feststehendem photographischen Papier in der Wagerechten durch ein Voltmeter, in der Senkrechten durch ein Ampèremeter abgelenkt. Hierdurch wird der gleiche Effekt erzielt wie bei den vorhergehenden Geräten, es wird aber keine Batterie mit konstanter Spannung als Stromquelle benötigt, da das Voltmeter Spannungsschwankungen ausgleicht. Das Gerät kann daher mit Netzanschluß betrieben werden³⁾. Es kann drittens nach K. Abresch⁴⁾ in Sonderfällen bei der quantitativen Bestimmung eines Kations auf eine Beobachtung der ganzen Stromstärke-Spannungskurve verzichtet werden. Nur die beiden Stromstärken werden beobachtet, die einem Potential unterhalb und einem Potential oberhalb des Abscheidungspotentials entsprechen.

Die Differenz beider Stromstärken gibt sofort die Konzentration des Kations in der Lösung; durch eine geeignete Anordnung der Apparatur kann die Skala des Instruments direkt in Prozent, bzw. mg/l geeicht werden.

¹⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. 4, 355 (1898). — ²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 496 (1925). — ³⁾ Eine Beschreibung dieses Gerätes, das ebenfalls vom Verfasser entwickelt wurde, erfolgt an anderer Stelle. — ⁴⁾ Erscheint im Herbst dieses Jahres in Angew. Chem.

Die Arbeitsweise des Gerätes, das vom Verfasser nach dem ersten Prinzip entwickelt wurde, zeigt Abb. 37¹⁾. An einem Meßdraht, der in 19 Windungen um die Kohlrausch-Walze B gelegt ist, liegt eine Spannung von genau 3,8 Volt; jeder Windung entspricht demnach ein Spannungsabfall von 200,0 MV. Ein Motor A dreht die Walze B und bewegt das photographische Papier derart fort, daß es bei jeder Umdrehung der Walze um genau 1 cm verschoben wird; bei jeder vollen Umdrehung der Walze schließt sich ein Kontakt,

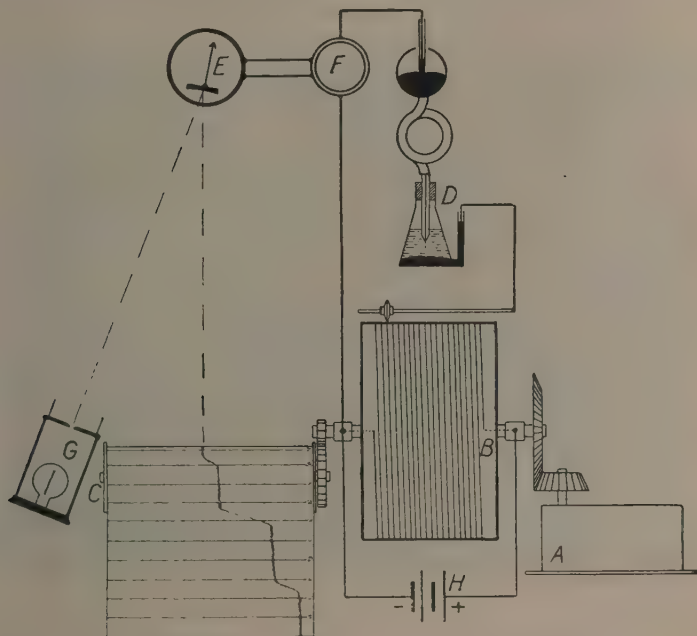


Abb. 37.

eine kleine Lampe beleuchtet den Spalt, durch den das photographische Papier C belichtet wird, so daß jedesmal dann, wenn das Abgreifrädchen 200, 400, 600 MV. usf. abgreift, ein schwarzer Strich mit Markierungen für die Stromstärke und der auswechselbaren Nummer der Analyse auf dem entwickelten Papier erscheint. Die Spannung, die das Rädchen abgreift, wird über den Regulierwiderstand F und das Ampèremeter E an die Elektroden D gelegt. Der Spiegel des Ampèremeters E wird durch die Lampe G beleuchtet und zeichnet

¹⁾ Hersteller: Dr. H. Geissler Nachf., Bonn.

die Stromstärke in ihrer Abhängigkeit von der Spannung auf dem photographischen Papier C ab. Schaltet man den Apparat ein, so bewegt sich das Abgreifrädchen auf der Walze B von links nach rechts, und eine steigende Spannung legt sich damit an beide Elektroden: die Stromstärke-Spannungskurve wird automatisch aufgezeichnet und liegt nach dem Entwickeln des photographischen Papiers als objektiver Analysenbefund vor.

Die technische Gestaltung des Gerätes, das Abb. 38 zeigt, wurde nach den Gesichtspunkten einer schnellen und sicheren Handhabung, leichten Bedienbarkeit und Steigerung der Genauigkeit in der quan-

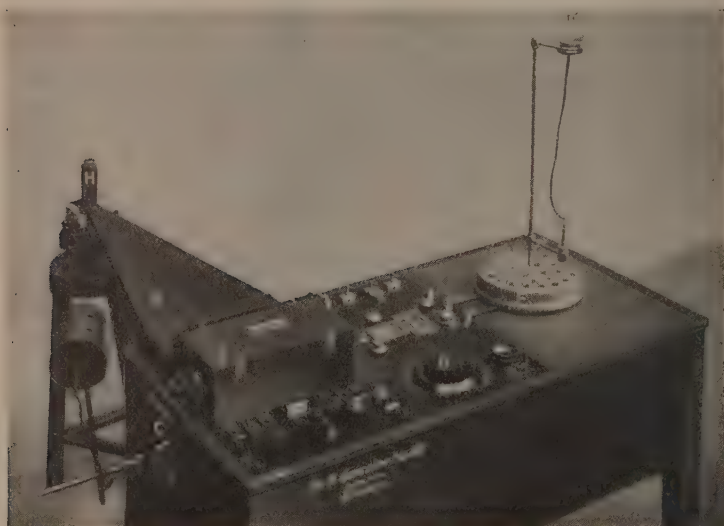


Abb. 38.

titativen Messung durchgeführt. Es mußte eine unbedingte Kontaktsicherheit gewährleistet werden; die Zahl der Kurven, die auf einem Papierstreifen aufgenommen werden können, sollte so groß wie möglich sein. Die Fehlergrenze der quantitativen Bestimmung sollte durch Verwendung einer ausreichend großen Papierbreite herabgedrückt werden; freie Drahtverbindungen, die zu Schaltfehlern oder Störungen Anlaß geben können, sollten vermieden werden. Um diese Bedingung zu erfüllen, wurde eine Tischform gewählt, die alle Schaltelemente im Innern enthält; der wichtigste Kontakt, der immer die Ursache von Störungen war, der Abgreifkontakt an der Kohlräusch-Walze (A) wurde staub- und berührungssicher eingebaut. Der photographische Teil B des Gerätes wurde so gestaltet, daß er eine Papier-

rolle von 20—30 m Länge und 24 cm Breite fassen kann. Der belichtete Streifen wird nach der Aufnahme einer beliebigen Anzahl von Kurven abgeschnitten und fällt in eine Kasette C. Um den Apparat vom Tageslicht unabhängig zu machen, wurde ein Lichtschacht D bis nahe an das Galvanometer H herangeführt. Der Akkumulator und ein Normalelement befinden sich im Innern des Tisches und sind herausnehmbar. Ein Dreifachumschalter E gestattet die drei wichtigsten Messungen: 1. das Abgleichen des Spannungsabfalls an der Kohlrausch-Walze mit Hilfe eines Normalelements auf genau 3,8 Volt (das Galvanometer arbeitet in Kompensationsschaltung als Nullinstrument); 2. die Vornahme der Stromstärke-Spannungsaufnahme (Galvanometer arbeitet als Ampèremeter) und 3. die Messung des Anodenpotentials mit Kalomelektrode (Galvanometer arbeitet wieder als Nullinstrument) durch einfache Drehung ohne weitere Änderung.

Da Temperaturdifferenzen in verschiedenen Lösungen einen großen Fehler in der quantitativen Auswertung der Kurven bedingen, sind die Elektrolysiergefäße in einem Aluminiumthermostaten F untergebracht, der gleichzeitig den Kontakt zur Quecksilberanode im Elektrolysiergefäß vermittelt. Dieser Block faßt 30 Gefäße, mit 28 verschiedenen Lösungen und zwei Eichlösungen, die in einem Arbeitsgang mit einem Zeitaufwand von etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden analysiert werden können.

Auf die praktische Anwendung des Verfahrens gehe ich an Hand einiger Beispiele in einer weiteren Abhandlung ein.

Praktische Ausführung der Kohlensäure-Bestimmung in Gasmischungen mit Hilfe von p_H -Messungen.

Von

Yrjö Kauko und Julius Carlberg.

Propädeutisch-Chemisches Institut der Universität zu Helsingfors, Finnland.

[Eingegangen am 27. Juni 1934.]

A. Theorie.

I. In einem Aufsatz hat Y. Kauko¹⁾ die theoretischen Grundlagen einer neuen Methode der Kohlensäurebestimmung mit Hilfe von p_H -Messungen in einer Bicarbonatlösung, die mit der zu untersuchenden Gasmischung im Gleichgewicht steht, beschrieben. Es läßt sich nämlich zeigen, daß wenn man die zu untersuchende Gasmischung durch eine

¹⁾ Angew. Chem. 47, 164 (1934); vergl. diese Ztschrft. 101, 421 (1935).

verdünnte Bicarbonatlösung (etwa 10^{-3} Mol/l) leitet, sich schnell zwischen dem Kohlensäuresystem der Lösung und der Gasphase ein Gleichgewicht einstellt, weil kleine Veränderungen des CO_2 -Gehaltes der Gasmischung (0,03–1% CO_2) sehr kleine Veränderungen in der Gesamtkohlensäuremenge der Lösung hervorrufen. Dagegen verändert sich der p_{H} -Wert der Lösung sehr stark mit dem CO_2 -Gehalt der Gasmischung.

Y. Kauko¹⁾ hat weiter eine Beziehung zwischen dem CO_2 -Druck der Gasmischung und dem p_{H} -Wert der Lösung abgeleitet:

$$\log P = \log \overline{\overline{H}} + \log (s + a_1) + \log f_3 + \log \frac{k_0}{k_s} \dots \dots (1)$$

P ist der CO_2 -Druck in Atmosphären,

$\overline{\overline{H}}$ ist die Aktivität der H-Ionen der Bicarbonatlösung,

s ist die sog. Carbonat-Alkalinität der Bicarbonatlösung in Mol/l, die durch die Gleichung: $s + \overline{H} = \overline{OH}' + \overline{HCO_3}' + 2 \overline{CO_3}''$ definiert wird

a_1 wird durch die Gleichung $a_1 = \overline{H} - \overline{OH}'$, wo $\overline{H}$ und $\overline{OH}'$ die wahren Konzentrationen der entsprechenden Ionen bedeuten, definiert,

f_3 ist der Aktivitätskoeffizient der HCO_3 -Ionen,

k_0 ist durch die Gleichung: $\frac{\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Gas}}}}{\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Lös}}}} = k_0$ gegeben, wo $\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Gas}}}$ die

Aktivität des CO_2 -Gases in Atmosphären und $\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Lös}}}$ diejenige der aufgelösten CO_2 -Moleküle bedeuten. Folglich ist

$$c_0 = \frac{1}{k_0} = \frac{\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Lös}}}}{\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Gas}}}}, \text{ wo } c_0 \text{ durch die Löslichkeit der Kohlen-}$$

säure beim Druck von 1 Atmosphäre in Wasser, bzw. in Salzlösung von der Konzentration der Bicarbonatlösung angegeben wird,

$k_s = \frac{\overline{H} \cdot \overline{HCO_3}'}{\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Lös}}}}$, wo $\overline{H}$, $\overline{HCO_3}'$ und $\overline{\overline{\text{CO}_2 \text{ Lös}}}$ die Aktivitäten der entsprechenden chemischen Individuen bedeuten.

Da wir in unseren Bestimmungen eine nahezu konstante ionale Konzentration der Bicarbonatlösung haben, d. h. $s = \text{konstant}$, so dürfte auch f_3 konstant sein. Wir dürfen somit schreiben:

$$\log P = \log \overline{\overline{H}} (s + a_1) + \log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0}, \dots \dots (2)$$

wo das letzte Glied konstant sein muß.

¹⁾ Maataloustiet Aikakausk. 6, 33 (1934).

Wenn wir in der graphischen Darstellung auf die eine Achse $\log \overline{H^+} (s + a_1)$ und auf die andere Achse $\log P$ auftragen, so erhalten wir eine Gerade.

In der Gleichung 2 sind $k_s^1)$ und $c_0^2)$ bekannte Konstanten. Wenn also f_3 bekannt wäre, so könnte man nach dem Bestimmen der H-Ionenaktivität den Kohlensäuregehalt der Gasmischung berechnen. f_3 kann aber nur schätzungsweise berechnet werden³⁾. Auch der absolute Wert vom $\log \overline{H^+}$ ist insofern unsicher, als die H-Ionenaktivität der Bezugslösung unsicher ist. Wenn wir diese scheinbare H-Ionenaktivität mit $\overline{H^+}_s$ bezeichnen, so haben wir die Beziehung:

$$\log \overline{H^+}_s = \log \overline{H^+} + \Delta,$$

wo Δ den konstanten Fehler der Bezugslösung bedeutet. Es kann auch geschrieben werden:

$$\Delta = \log b$$

oder

$$\log \frac{\overline{H^+}_s}{b} = \log \overline{H^+} \dots \dots \dots (3)$$

Wenn dieser Wert für $\log \overline{H^+}$ in die Gleichung 2 eingeführt wird, so erhalten wir:

$$\log P = \log \overline{H^+}_s (s + a_1) + \log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b} \dots \dots \dots (4)$$

In dem konstanten Glied der Gleichung sind folglich f_3 und b unbekannt, so daß der Ausdruck:

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b}$$

experimentell durch Bestimmen des Wertepaares P und $\overline{H^+}_s$ ermittelt werden muß.

Wenn wir 100%ige Kohlensäure mit $P = 1$ Atm. benutzen, so können wir

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b}$$

bestimmen. Diese Werte sind in der Tabelle I (S. 396) für verschiedene Bicarbonatkonzentrationen aber durch Zusetzen von Kaliumchlorid in einer konstanten ionalen Konzentration ($\mu = 10^{-1}$) wiedergegeben.

1) Y. Kauko, Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A. 39, Nr. 3, 36 (1934).
 — 2) C. Bohr und J. Bock, Wiedemanns Ann. der Phys. 44, 318 (1891).
 — 3) E. Güntelberg und E. Schiödt, Ztschrft. f. physik. Chem. 135, 393 (1928).

Tabelle I¹⁾.Die Werte des Ausdrucks $\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b}$.

Die Konzentration der Bicarbonat-Lösung. Mol/l.							
Temp.	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	Mittelwert
25°	7,707	7,730	7,719	7,714	7,724	7,714	7,718
18°	7,681	7,684	7,673	7,675	7,675	7,674	7,677
12,5°	7,646	7,656	7,656	7,641	7,658	7,666	7,654
0°	7,574	7,577	7,559	7,579	7,562	7,568	7,569

Die Tabelle I zeigt uns, daß der Ausdruck

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b}$$

bei derselben Temperatur aber bei verschiedenen Bicarbonatkonzentrationen gut konstant ist, so daß wir für diesen Ausdruck den Wert bei verschiedenen Temperaturen dieser Tabelle entnehmen können. Auf Grund dieser Werte läßt sich nun folgende Interpolationsformel aufstellen, woraus man den Wert für den Ausdruck

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b}$$

bei verschiedenen Temperaturen berechnen kann:

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b} = 7,575 + t \cdot 0,0057,$$

wo t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet.Es ergibt sich aus der Tabelle I, daß z. B. bei 18° C und für $s = 10^{-3}$

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_0 \cdot b} = 7,68$$

ist. Und die Gleichung 4 erhält die folgende Form:

$$\log P = \log \overline{H}_s (s + a_1) + 7,68.$$

Da in den meisten Versuchen:

$$7,5 > p_H > 5$$

ist, so kann a_1 neben s vernachlässigt werden und die Gleichung erhält folgende Form:

$$\log P = \log \overline{H}_s + \log \frac{f_3 \cdot s}{k_s \cdot c_0 \cdot b} \dots \dots \dots (5)$$

oder bei 18° C und $s = 10^{-3}$:

$$\log P = \log \overline{H}_s + 4,68.$$

II. Mit Hilfe der Tabelle I kann also der CO_2 -Gehalt der Gasmischung auf diese Weise bestimmt werden, daß das Gas durch eine bekannte

¹⁾ J. Carlberg, Dissertation, Helsingfors 1935.

Bicarbonatlösung geleitet wird und dann der p_H -Wert, d. h. $-\log \overline{H'_s}$, der Lösung bestimmt wird und daß dann daraus mit Hilfe der Gleichung 4 oder 5 der CO_2 -Druck (P) berechnet wird. Die scheinbare H-Ionenaktivität ($\overline{H'_s}$) bezieht sich in unseren Versuchen auf eine Bezugslösung, die die gleiche Temperatur hat wie die zu untersuchende Bicarbonatlösung. Wir benutzen als Bezugslösung die Veibelsche Lösung (0,01 n-Salzsäure + 0,09 n-KCl-Lösung) und nehmen an, daß das p_H derselben zwischen 0° und 25° konstant und zwar 2,08 sei¹⁾.

Die Ausführung der CO_2 -Bestimmung einer Gasmischung nach dieser Arbeitsweise setzt folglich voraus, daß die Bicarbonatlösung genau auf eine bestimmte Konzentration eingestellt ist. Ein Fehler von 0,01 in dem Werte von $\log s$ entspricht bereits einem Fehler von 2,3% in der CO_2 -Bestimmung. Aus diesem Grunde verfahren wir bei unseren Messungen folgendermaßen:

III. Wir nehmen eine Bicarbonatlösung, die ungefähr die Konzentration 10^{-3} Mol/l hat und setzen so viel KCl zu, daß die Konzentration der KCl-Lösung 0,099 Mol/l wird. (Die ionale Konzentration der Lösung ist folglich $\mu = 0,1$.) Dann leiten wir zuerst 100%ige und dann 1%ige Kohlensäure durch die Bicarbonatlösung und bestimmen in beiden Fällen den p_H -Wert der Bicarbonatlösung. Da die Gleichung 5 eine gerade Linie in bezug auf $\log P$ und $\log H'_s$ nur für p_H -Werte 5—7,5 oder für P-Werte $< 0,5$ Atm. darstellt, so können wir diese Gerade mit Hilfe dieser Eichwerte nur so ziehen, daß wir zu dem p_H -Wert bei 100%iger Kohlensäure eine Korrektur $a = \log s - \log (s + a_1)$ anbringen (vergl. Gl. 4). Die Korrektur beträgt für 10^{-3} m-Bicarbonatlösung bei 20° nur $a = 0,01$. Wenn wir jetzt die zu untersuchende Gasmischung durch die Bicarbonatlösung leiten und das p_H messen, können wir der Geraden der graphischen Darstellung den entsprechenden Wert entnehmen.

IV. p_H der Bicarbonatlösung wird sehr oft potentiometrisch bestimmt. In diesem Falle ist die Ermittlung der H-Ionenaktivität zwecklos, weil wir aus der Potentialmessung direkt den CO_2 -Gehalt finden können, wir haben ja:

$$p_H = p_H' + \frac{n \cdot F}{2,303 \cdot RT} \cdot E,$$

wo p_H sich auf die Bicarbonatlösung und p_H' sich auf die Bezugslösung beziehen.

$$n = 1; F = 96500 \text{ coul. } R = 8,314 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad. mol.}}; T = \text{Temp.}$$

E ist die elektrom. Kraft der Kette:

Chinhydr/Bicarb. Lösung — Bezugslösung/Chinhydr.

¹⁾ Y. Kauko, Maataloustiet Aikakausk. 5, 149 (1933).

Wenn wir diesen Wert in die Gleichung 5 einsetzen, so erhalten wir:

$$\log P = - \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot E - p_H' + \log \frac{f_3 \cdot s}{k_s \cdot c_0 \cdot b} \dots (6)$$

Wir haben folglich wieder eine gerade Linie, wenn wir E auf die eine und log P auf die andere Achse auftragen. Mit Hilfe zweier Wertpaare P, E läßt sich die Gerade ziehen. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, aber es muß wieder berücksichtigt werden, daß für große P-Werte eine Korrektur, dem Umstande Rechnung tragend, daß a_1 neben s nicht zu vernachlässigen ist, anzubringen ist (vergl. III).

V. Wenn wir zwei Gasmischungen mit den CO_2 -Gehalten P_0 und P haben, so werden wir entsprechende E-Werte E_0 und E finden. Wenn jetzt erst die einen und dann die anderen Werte in die Gleichung 6 eingesetzt werden und dann von der ersten die zweite Gleichung abgezogen wird, so erhalten wir:

$$\log \frac{P_0}{P} = - \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} (E_0 - E).$$

$(E_0 - E)$ stellt ja die elektromotorische Kraft der Kette:

$$\text{Chinhyd.} \left\{ \begin{array}{cc} \text{Bicarb.-Lösung} & \text{Bicarb.-Lösung} \\ \text{gesättigt mit CO}_2 & \text{gesättigt mit CO}_2 \\ \text{vom Druck } P_0 & \text{vom Druck } P \end{array} \right\} \text{Chinhydr.} \quad \text{dar.}$$

Wenn wir die elektromotorische Kraft dieser Kette mit $-e$ bezeichnen, so können wir schreiben:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot e \dots (7)$$

Diese Gleichungen setzen aber voraus, daß a_1 wieder neben s vernachlässigt werden kann, d. h. daß P_0 und $P < 0,5$ Atm. sind. Dieses trifft für den einen P-Wert gewöhnlich zu, aber bei dem anderen, der sich auf die Bezugsmischung bezieht, gewöhnlich nicht. In diesem Falle müssen wir von der Gleichung 4 ausgehen und wir erhalten:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{F \cdot e}{2,303 \cdot R \cdot T} + \log \frac{(s + a_1)_0}{s + a_1} \dots (7a)$$

Wenn z. B. P_0 den Druck der 100%igen Kohlensäure bedeutet, die aus Kalkstein und Säure entwickelt wird, und wenn eine 10^{-3} n-Bicarbonatlösung angewandt wird, so hat der Ausdruck $\log \frac{(s + a_1)_0}{s + a_1}$ den Wert 0,01.

Wenn wir zum Schluß die prozentualen CO_2 -Gehalte der Gasmischungen mit S_0 und S bezeichnen, so können wir schreiben:

$$P_0 = S_0 \cdot \frac{P_1}{100} \quad \text{und} \quad P = S \cdot \frac{P_1}{100}$$

wenn P_1 den herrschenden Atmosphärendruck angibt. Somit können wir der Gleichung 7a folgende Form geben:

$$\log \frac{S_0}{S} = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot e + \log \frac{(s + a_1)_0}{s + a_1} \dots (8)$$

S kann also bei jedem Druck und jeder Temperatur in einfacher Weise ermittelt werden, wenn S_0 bekannt, z. B. 100%, ist.

B. Experimentelle Ausführung der CO_2 -Bestimmung.

1. Colorimetrische Methode.

Das Prinzip: Das zu untersuchende Gas wird durch eine Bicarbonatlösung geleitet und nach dem Einstellen des Gleichgewichtes das p_H bestimmt. Daraus ergibt sich der CO_2 -Gehalt der Gasmischung.

a) Zur Ausführung des Versuches werden folgende Lösungen hergestellt:

I. 10^{-3} m- NaHCO_3 - + 0,099- KCl-Lösung.

Es werden 1,689 g NaHCO_3 auf 1 l Wasser aufgelöst. Von dieser Lösung ($n = 0,02$) werden 50 ccm auf 1 l verdünnt und mit 7,381 g KCl versetzt. Diese Lösung enthält 0,001 n- NaHCO_3 + 0,099 n-KCl.

II. Die Indikatoren:

Eine gesättigte Lösung von γ -Dinitrophenol im Wasser für $p_H = 4,0$ bis 5,8. Von diesem Indikator wird 1 ccm auf 100 ccm Lösung hinzugefügt.

0,1%ige p-Nitrophenollösung für $p_H = 5,8-7,2$. Es werden 0,5 ccm dieser Lösung auf 100 ccm der zu untersuchenden Lösung hinzugefügt.

0,3%ige m-Nitrophenollösung für $p_H = 7,2-8,2$. Es werden 0,6 ccm dieser Lösung auf 100 ccm der zu untersuchenden Lösung hinzugefügt.

2%ige Phenolphthaleinlösung für $p_H = 8,1-8,6$. Es werden 0,5 ccm der Phenolphthaleinlösung auf 100 ccm der zu untersuchenden Lösung hinzugesetzt.

III. Wir haben zur Herstellung der Pufferlösungen 0,05 m-Bernsteinsäure (5,902 g $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4/\text{l}$), 0,1 m-Monokaliumphosphatlösung (13,62 g $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{l}$) und 0,05 m-Borax (19,10 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{l}$) in folgenden Verhältnissen gemischt (Tabelle S. 400).

Die p_H -Werte der Pufferlösungen haben wir potentiometrisch unter Anwendung der H_2 -Elektroden bestimmt.

Wir haben jetzt in dem einen Gefäß eines Duboscqcolorimeters die Bicarbonatlösung (50–100 ccm) und in dem anderen Gefäß eine Pufferlösung, deren p_H sich in der Nähe desjenigen der zu untersuchenden Lösung befindet. Die zu untersuchende CO_2 -haltige Gasmischung wird jetzt durch die Bicarbonatlösung mit einer Geschwindigkeit von 1–1,5 l/Stde. geleitet. Nach 10 Minuten stellt sich das Gleichgewicht ein und diese Lösung und die Pufferlösung werden jetzt im Colorimeter miteinander verglichen. Wir haben z. B. mit den Pufferlösungen $p_H = 8,4$ und 8,6 im Colorimeter eine Höhendifferenz von 36 mm und mit der zu untersuchenden Lösung gegen die Pufferlösung $p_H = 8,4$ die Höhendifferenz 12 mm gefunden. Somit erhalten wir das p_H der Bicarbonatlösung:

$$p_H = \frac{0,2 \cdot 12}{36} + 8,4 = 8,47.$$

Tabelle II.

Bernsteinsäure- Lösung <i>ccm</i>	Borax- Lösung <i>ccm</i>	p_H	KH_2PO_4 - Lösung <i>ccm</i>	Borax- Lösung <i>ccm</i>	p_H
8,22	1,78	4,03	9,21	0,79	5,88
7,78	2,22	4,21	8,77	1,23	6,03
7,38	2,62	4,42	8,30	1,70	6,22
7,00	3,00	4,63	7,78	2,22	6,38
6,65	3,35	4,84	7,22	2,78	6,67
6,32	3,68	5,03	6,67	3,33	6,86
6,05	3,95	5,21	6,23	3,77	7,06
5,79	4,21	5,42	5,81	4,19	7,24
5,57	4,43	5,64	5,50	4,50	7,42
5,40	4,60	5,81	5,17	4,83	7,60
			4,92	5,08	7,82
			4,65	5,35	8,04
			4,30	5,70	8,24
			4,04	5,96	8,34
			3,80	6,20	8,45
			3,40	6,60	8,60

Für 18°C schreibt sich die Gleichung 5 mit Hilfe der Tabelle I (S. 396):

$$\log P = \log \overline{\overline{H}}_s + 4,68.$$

Und davon berechnet sich:

$$P = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ Atm.}$$

Bemerkung: Diese Methode setzt voraus, daß die Lösungen äußerst sorgfältig hergestellt werden und daß die Temperatur während des Versuches einen bestimmten konstanten Wert hat.

b) Man kann aber auch so verfahren, daß man 100%ige Kohlensäure (aus $CaCO_3$ und HCl) durch die Bicarbonatlösung leitet und das p_H bestimmt. In der graphischen Darstellung (Abb. 39. S. 401) nehmen wir auf die eine Achse den so gefundenen p_H -Wert, korrigiert um den Betrag:

$$a = \log \frac{(s + a_1)_0}{s + a_1} \quad (\text{vergl. III.})$$

und auf die andere $\log S = 2$. Die Richtung der Geraden wird dadurch bestimmt, daß der Zunahme = 1 von $\log S$ eine gleich große Abnahme des p_H entspricht. Da das p_H der Bicarbonatlösung für die zu untersuchende Gasmischung = 6,34 war, so entnimmt man der graphischen Darstellung, daß:

$$\log S = 0,35 \text{ d. h.}$$

$$S = 2,2\% \text{ ist}$$

Bemerkung: Während einer Bestimmung soll die Temperatur konstant bleiben. Die Konzentration der Bicarbonatlösung braucht nur annäherungsweise 10^{-3} mol/l zu sein.

c) Stehen zwei zuverlässige, bekannte Gasmischungen zur Verfügung, so kann man mit Hilfe der bekannten P_1 und p_{H1} und P_2 und p_{H2} zwei Punkte auf der Geraden, unter Berücksichtigung der Korrektur von III (Abb. 39) finden, und dann die Gerade ziehen. Dann kann man wie vorhin die Gasanalyse ausführen. Die eine der Vergleichsgasmischungen ist natürlich die 100%ige Kohlensäure und die andere kann die Luftkohlensäure sein, die etwas höher von der Erdoberfläche sich sehr wenig verändern dürfte.

Bemerkung: Wenn die Vergleichsgasmischungen konstant sind, so wird diese Methode gute Werte liefern.

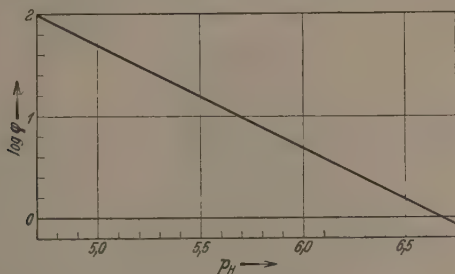


Abb. 39.

2. Potentiometrische Kohlensäurebestimmung.

a) Chinhydron-Methode.

Das Prinzip: Durch eine bekannte Bicarbonatlösung wird die zu untersuchende Gasmischung bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geleitet und p_H nach der Chinhydronmethode bestimmt. Aus dem ermittelten p_H wird der CO_2 -Gehalt nach der Gleichung 5 unter Anwendung der Tabelle I (S. 396) berechnet.

Die Kette: Chinhydron/Veib. — Bicarb./Chinhydron.

Die nötigen Lösungen:

I. 10^{-3} m- NaHCO_3 + 0,099 m-KCl-Lösung.

Die Herstellung dieser Lösung ist bereits in B 1. a beschrieben worden.

II. Die Veibelsche Lösung¹⁾:

0,01 n-HCl + 0,09 n-KCl-Lösung.

Die benutzten Elektroden sind blank platierte oder vergoldete Elektroden, die sorgfältig gereinigt und dann in entsprechender Lösung aufbewahrt werden. Die Reinigung geschieht folgendermaßen²⁾:

Die Elektroden werden einige Stunden in einer Lösung von Kalium-

¹⁾ E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von Flüssigkeiten, S. 219 (1928). — ²⁾ W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen p_H -Messung, S. 90 (1934).

bichromat in Schwefelsäure gehalten und vor der Verwendung vorsichtig gegläht.

Wir haben Chinhydron „Kahlbaum“ entweder nach Reinigung durch Umkrystallisieren aus destilliertem Wasser oder direkt verwandt. Wenn in beiden Elektroden gleiches Chinhydron angewandt wird, so bekommt man unter allen Umständen richtige Werte. Dagegen hat sich ergeben, daß die Zusammensetzung und der H_2 -Druck des Chinhydrons durch Auslaugen mit Bicarbonatlösung erheblich verändert wird.

Die elektrische Verbindung zwischen den beiden Elektrodengefäßen wird mit gesättigter KCl-Lösung in Agar-Agar-Hebern hergestellt. Die Beeinflussung des Diffusionspotentials fällt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler¹⁾.

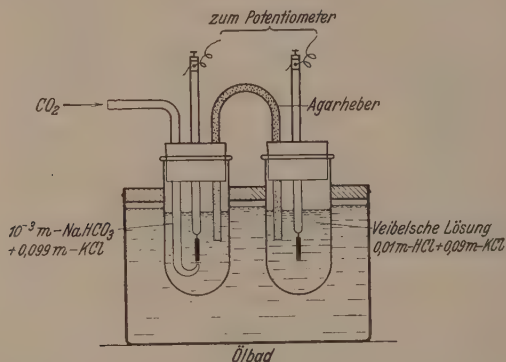


Abb. 40.

Die Aufstellung der Apparatur wird in Abb. 40 dargestellt:

In einem Versuch haben wir im Gefäß I 5 ccm der Bicarbonatlösung gehabt, die Gasmischung wurde mit einer Geschwindigkeit von etwa 0,5 l/Stde. 10 Minuten lang durchgeleitet, das Potential zu 312,8 Millivolt bei 20,1° C bestimmt. Wir haben noch bis 30 Minuten Gas durchgeleitet, aber das Potential ist doch konstant geblieben.

p_H der Bicarbonatlösung berechnet sich aus der Gleichung:

$$p_H = p_H' + \frac{n \cdot F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot E.$$

$p_H' = 2,08$ (Veibelsche Lösung)

$n = 1$

$F = 96500$ coul.

$R = 8.314 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad. mol.}}$

¹⁾ Y. Kauko und J. Carlberg, Ztschrft. f. physik. Chem. A 173, 141 (1935).

$$E = 312,8 \text{ m V}$$

$$T = 20,1^\circ \text{ C} + 273,1^\circ = 293,2^\circ.$$

Somit erhalten wir:

$$p_{\text{H}} = 7,46$$

Da in der Gleichung 5:

$$\log P = \log \overline{\overline{H}}_s + \log \frac{f_3 \cdot s}{k_s \cdot c_o \cdot b}$$

die vorkommenden Größen folgende Werte haben:

$$\log s = -3$$

$$\log \frac{f_3}{k_s \cdot c_o \cdot b} = 7,69,$$

so bekommt sie in unserem Falle folgende Form:

$$\log P = \log \overline{\overline{H}}_s + 4,69,$$

und da:

$$p_{\text{H}} = -\log \overline{\overline{H}}_s,$$

so erhalten wir:

$$P = 0,00170 \text{ Atm.}$$

Bemerkung: Die Chinhydronmethode eignet sich nur bis $p_{\text{H}} = 7,5$ (vielleicht bis zu 7,7), entsprechend dem CO_2 -Druck der Gasmischung etwa $1,5 \cdot 10^{-3}$ Atm. Bei kleineren CO_2 -Drucken müssen Bicarbonatlösungen von der Konzentration 10^{-4} Mol/l zur Anwendung kommen. Mit Hilfe dieser Lösung konnte noch der CO_2 -Druck von $1 \cdot 10^{-4}$ Atm. gemessen werden, aber bei so kleinen CO_2 -Drucken stellt sich das Gleichgewicht so langsam ein, daß praktisch genommen nur Drucke von der Größe $2 \cdot 10^{-4}$ Atm. gemessen werden können. Es muß sehr darauf geachtet werden, daß eine bestimmte Temperatur eingehalten wird, und daß die Konzentrationen der Lösungen genau bekannt sind. Auch die Elektroden müssen fortwährend kontrolliert werden, indem man das p_{H} einer bekannten Lösung mit ihnen bestimmt.

b) Die erste Variation der Chinhydronmethode.

Das Prinzip: Die Ausführung der Bestimmung des CO_2 -Gehaltes kann auch so geleitet werden, daß zuerst zwei bekannte CO_2 -Mischungen durchgeleitet werden (z. B. 100%iges und 1%iges CO_2) und die EMK dieser Ketten in bezug auf die Bezugselektrode gemessen wird. In der graphischen Darstellung werden jetzt auf Grund der Gleichung 6 unter Berücksichtigung der Korrektur von III für 100%ige Mischung, $\log P$ auf die eine und die gemessene EMK auf die andere Achse aufgetragen. Die durch diese Gleichung definierte Gerade kann aufgezeichnet werden. Dann wird das zu untersuchende Gas eingeleitet, die EMK gemessen und aus der graphischen Darstellung der CO_2 -Gehalt des Gases abgelesen.

Es ist ersichtlich, daß in der Methode a die genaue Herstellung der Lösungen auf Schwierigkeiten stößt. Diese lassen sich dadurch vermeiden,

daß zwei bekannte CO_2 -Mischungen als Eichwerte dienen. Reine Kohlensäure kann natürlich ohne Schwierigkeiten hergestellt werden und eine 1%ige CO_2 -Mischung kann zubereitet werden und genau analysiert werden. Wir verfahren folgenderweise:

100%ige CO_2 wurde bei $19,0^\circ\text{C}$ durch die Bicarbonatlösung geleitet und die EMK 120,1 Millivolt gemessen. Es wurde dann 1%ige CO_2 angewandt und die EMK 235,4 Millivolt gemessen.

Mit Hilfe dieser Werte wurde nun die Gerade Abb. 41 gezeichnet.

Jetzt wird das zu untersuchende Gas durch die Bicarbonatlösung geleitet und dabei die EMK 211,5 Millivolt gemessen. Der Abb. 41 entnimmt man, daß:

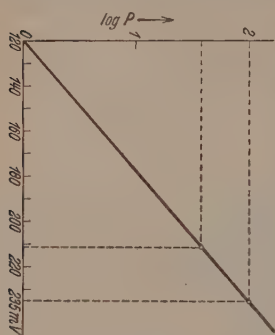


Abb. 41.

$$\log P = -1,574 = 0,426 - 2$$

oder:

$$P = 0,0267 \text{ Atmosphären}$$

ist.

Die Neigung der Geraden der Abb. 41 wird auf Grund der Gleichung 6 durch den Ausdruck:

$$\frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

gegeben. Da nun:

$$F = 96500 \text{ coul.}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$$

$$T = 19,0^\circ\text{C} + 273,1 = 292,1^\circ\text{K}$$

ist, so ist:

$$\frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} = 0,01726,$$

und die Gerade kann auch mit Hilfe des korrigierten (vergl. III) E-, bzw. P-Wertes von der 100%igen Kohlensäure gezeichnet werden.

Bemerkung: Durch diese Anordnung fallen viele unsichere Faktoren fort. Doch muß man darauf achten, daß die Einstellung des Gleichgewichtes nach Anwendung der 100%igen CO_2 sehr langsam erfolgt. Es handelt sich hier offensichtlich um Adsorptionsgleichgewichte im Platin. Die Zeit der Einstellung des Gleichgewichtes kann wohl durch Anwendung von Pt-Drähten mit kleiner Kapazität abgekürzt werden, aber dann wird der Widerstand so hoch, daß die Potentialmessungen nicht mehr mit den üblichen Potentiometern ausgeführt werden können. Wir haben uns dann der Elektronenröhrenmethode bedient.

c) Die zweite Variation der Chinkhydronmethode¹⁾.

Das Prinzip: Statt der Veibelschen Lösung wird die Bicarbonat-

¹⁾ Y. Kauko, Angew. Chem. 48, 539 (1935).

lösung, die mit 100%iger Kohlensäure gesättigt war, als Bezugsselektrode benutzt. Mit Hilfe der Gleichung 7a kann jetzt der CO_2 -Gehalt des Gases (P) ermittelt werden.

Es werden in beide Elektrodengefäße etwa 5 ccm derselben Bicarbonatlösung gegeben ($10^{-3}\text{m-NaHCO}_3 + 0,099\text{m-KCl-Lösung}$). Durch die eine der Elektroden wird 100%iges CO_2 -Gas und durch die andere das zu untersuchende Gas geleitet. Wir haben bei $19,8^\circ\text{C}$ für die EMK der Kette den Wert 149,3 Millivolt gefunden. Es werden jetzt folgende Werte in die Gleichung:

$$\log \frac{P_o}{P} = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot E + \log \frac{(s + a_1)_o}{s + a_1},$$

eingesetzt.

$$P_o = 1 \text{ Atm.}$$

$$F = 96500 \text{ coul.}$$

$$R = 8,31 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad} \cdot \text{mol}}$$

$$T = 19,8^\circ\text{C} + 273,1 = 292,9^\circ$$

$$E = 149,3 \text{ mV}$$

$$\log (s + a_1)_o = -2,99$$

$$\log (s + a_1) = -3,00$$

Und wir erhalten:

$$P = 0,00263 \text{ Atm.}$$

Bei dieser Methode kommt es auf eine genaue Herstellung der Lösungen nicht an, auch die Temperaturschwankungen spielen keine Rolle, wenn bloß die Elektroden gleiche Temperatur haben. Das System kann auch leicht dadurch kontrolliert werden, daß 100%ige Kohlensäure in beide Elektrodengefäße eingeleitet wird; die EMK muß dann gleich Null werden. Da das Diffusionspotential alle Potentialmessungen störend beeinflusst, so wird der Einfluß des Diffusionspotentials bei dieser Anordnung auf ein Minimum zurückgedrängt.

Wenn wir zu der Gleichung 8 zurückgreifen und ihr die folgende Form geben:

$$\log S = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} e + \left[\log S_o - \log \frac{(s + a_1)_o}{s + a_1} \right]$$

und wenn wir weiter berücksichtigen, daß auf dem in Frage kommenden Gebiete ($S < 50\%$):

$$s + a_1 \sim s$$

eingesetzt werden kann, so schreibt sich:

$$\log S = \frac{F}{2,303 \cdot R \cdot T} e + \left[\log S_o - \log \left(1 + \left(\frac{\bar{H}}{s} \right)_o \right) \right].$$

Da nun S_o und $\left(\frac{\bar{H}}{s} \right)_o$ sich auf 100%ige Kohlensäure beziehen,

so sind sie konstant und die Gleichung stellt in bezug von $\log S$ und e eine Gerade dar. Wenn für $e = 0$ der Wert $\left[\log S_0 - \log \left(1 + \left(\frac{\overline{H}}{s} \right)_0 \right) \right]$ für $\log S$ eingesetzt wird, und für den Richtungskoeffizient der Wert $\frac{F}{2,303 RT}$ genommen wird, so kann die Gerade gezogen werden.

Der Wert von $a_1 = \overline{H} - \overline{OH'}$ hängt auch bei 100%iger Kohlensäure von der Temperatur und von der Konzentration der Bicarbonatlösung ab. Dieser Wert läßt sich wohl abschätzen¹⁾ aber am sichersten verfährt man folgendermaßen: es wird eine bekannte Gasmischung von bekanntem CO_2 -Gehalt ($S < 50\%$) zur Hilfe genommen und e für diese Gasmischung bestimmt. Die Gerade läßt sich nun mit Hilfe dieses Wertepaares (S, e) und unter Berücksichtigung, daß der Richtungskoeffizient $F/2,303.R.T$ ist, ziehen.

Bemerkung: Aus dieser Methode sind die Fehlerquellen ausgemerzt worden: die Konzentration der angewandten Lösung und der Barometerstand spielen keine Rolle, die Temperatur übt bloß einen kleinen Einfluß aus. Dagegen muß man darauf achten, daß die Konzentration der Lösung sich nicht verändert. Deswegen müssen die Lösungen nach einiger Zeit erneuert werden.

d) *Die dritte Variation der Chinhydronmethode*¹⁾.

Das Prinzip: Um in der Bicarbonatlösung kontinuierlich Bestimmungen ausführen zu können, wird die Lösung ununterbrochen erneuert, und um die Einstellung des Gleichgewichtes zu beschleunigen, werden die Lösung und das Gas gleichzeitig durch eine Capillare geleitet.

Die Bicarbonatlösung strömt in der Apparatur Abb. 42 (S. 407) mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 ccm/Stunde. Die Bicarbonatlösung wird unterwegs mit Chinhydron gesättigt und geht in äußerst kleinen Tröpfchen, umgeben vom Gas, durch die Capillare, so daß das Gleichgewicht bereits unterwegs zum Elektrodengefäß vollständig erreicht worden ist. Wenn diese Elektrode gegen Veibelsche Lösung geschaltet wird, kann das p_H gemessen und der CO_2 -Gehalt des Gases berechnet werden, wie vorhin bereits beschrieben worden ist. — Es hat sich aber erwiesen, daß das Chinhydron beim Durchleiten der Bicarbonatlösung sich im Verlaufe der ersten 30 Minuten verändert, so daß bei den späteren Messungen eine Korrektur anzubringen ist, die allerdings dann später konstant bleibt. Aus diesem Grunde haben wir hier mit Erfolg die Methode c angewandt:

Wir haben zwei Elektroden von der Form der Abb. 42 gebaut (Abb. 43); durch die eine haben wir das zu untersuchende Gas und durch die andere 100%ige Kohlensäure geleitet. Durch beide strömt dieselbe mit Chinhydron gesättigte Bicarbonatlösung. Es wird dann weiter genau wie bei

¹⁾ Y. Kauko, Angew. Chem. 48, 539 (1935).

der Methode c verfahren, mit dem Unterschied, daß die Messungen ununterbrochen mit kleinen Gasmengen — einigen *ccm* — ausgeführt werden können. Wegen der Leitfähigkeit muß die Oberfläche der Platinelektroden eine Mindestgröße haben, weil sonst die Messungen nicht mit genügender Genauigkeit (0,5 Millivolt) mit dem gewöhnlichen Potentiometer ausgeführt werden können. Es hat sich nun herausgestellt, daß beim Wechseln der Gasmischung und unter Anwendung der äußerst langsamen Gasdurchströmungsgeschwindigkeit die Einstellung des Gleichgewichtes in der Platin/Phase sehr langsam erfolgt¹⁾. — Wenn die CO_2 -Gehalte der hintereinander zu messenden Mischungen nur wenig variieren,

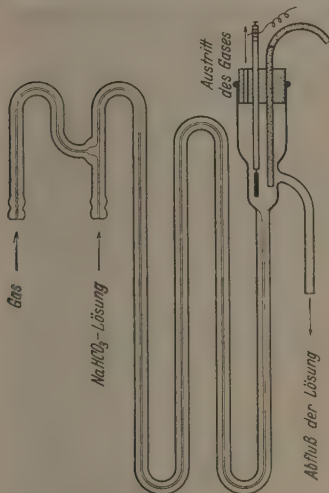


Abb. 42.

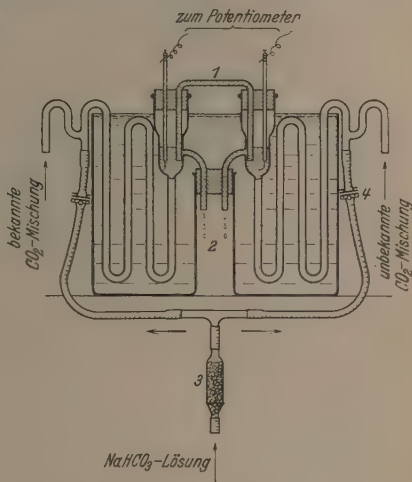


Abb. 43.

so spielt die Verzögerung keine Rolle, im entgegengesetzten Falle muß dagegen die Apparatur mit dem frischen Gas gründlich durchblasen werden.

Es ist bereits erwähnt worden, daß, wenn man statt der gewöhnlichen Elektrometer Elektronenröhren-Voltmeter benutzt, man die CO_2 -Bestimmungen ununterbrochen hintereinander ausführen kann, weil man dünne Pt-Stifte mit kleiner Kapazität beputzen kann. Wenn man diese Anordnung mit einem selbstregistrierenden p_{H} -Messer verbindet, so kann man den Kohlensäuregehalt der Gasmischung ununterbrochen verfolgen.

Bemerkung: Diese Methode dürfte vollkommen zuverlässige Werte geben, wenn die beiden Elektroden in Ordnung sind, worüber man sich von Zeit zu Zeit durch Durchleiten gleicher Gasmischungen durch beide Elektroden vergewissern muß. Das Diffusionspotential dürfte auch unter diesen Bedingungen belanglos sein.

¹⁾ Y. Kauko, *Angew. Chem.* 48, 539 (1935).

Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen III.

Von

D. Balarew.

[Eingegangen am 31. Mai 1935.]

Die Natur des Einschließens von ZnS in CuS.

Bearbeitet mit B. Paraskow.

In zwei meiner früheren Arbeiten¹⁾ habe ich experimentell gezeigt, daß das Einschließen von ZnS in CuS ganz analog dem Einschließen von Sulfat- und Bariumsalzen im Bariumsulfat ist²⁾. Die Hauptergebnisse, die diese Schlußfolgerungen bestätigen, sind folgende:

1. Falls man die Konzentration des H⁺ in einer Cu-Zn-Lösung von neutral bis stark sauer verändert, so zeigt die Kurve der im CuS eingeschlossenen Menge ZnS im Zusammenhang mit der Wasserstoff-Ionenkonzentration ein Maximum bei etwa 2,5% (0,2 m) H₂SO₄ (siehe Abb. 44). Abszisse: H₂SO₄-Gehalt der Mutterlauge, Ordinate: Menge des eingeschlossenen Zinks.

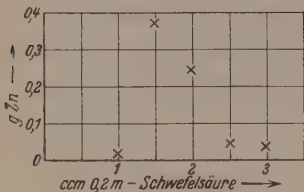


Abb. 44.

2. Das ZnS kann sich sowohl beim Niederfallen aus einer Cu . Zn-Lösung entsprechend der soeben gezeigten Kurve (Abb. 44) als auch bei entsprechenden Bedingungen durch Einsaugen in ein schon fertiges CuS einschließen.

3. Die Menge des einmal innerlich eingeschlossenen ZnS, die durch konzentriertere Säuren aufgelöst, bzw. ausgesogen werden kann, kann verschieden groß sein, größer oder kleiner, je nach den Bedingungen des AuflöSENS, bzw. Aussaugens.

4. Bei Vorhandensein einer größeren Konzentration von Cu⁺⁺ in der sauren Lösung wird mehr vom innerlich adsorbierten ZnS herausgezogen.

I. M. Kolthoff³⁾ hat, ohne meine Versuche unter den gleichen Bedingungen zu wiederholen, unter denen sie von mir ausgeführt worden sind, die Richtigkeit derselben, wie auch meine Erklärung der Erscheinung des Einschließens verworfen. Die Versuche Kolthoffs haben ihm gezeigt, daß das mitgefällte ZnS sich immer fast vollkommen in konzentrierterer H₂SO₄ auflösen läßt, welcher Umstand diesen Forscher zu der Annahme führt, daß wir in diesem Fall kein Mitfällen, sondern einen

¹⁾ D. Balarew, Ztschrft. f. anorg. Chem. **165**, 192 (1927); **167**, 239 (1927). Kolloidchem. Beih. **30**, 286 (1930); **37**, 186 (1933). — ²⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **30**, 249 (1930); vergl. diese Ztschrft. **96**, 81 (1934). — ³⁾ Journ. Physical. Chem. **36**, 549 (1932).

Fall von Nachfällen haben, d. h. daß sich dabei zuerst rein oder fast rein CuS ausscheidet und auf seiner Oberfläche sich ZnS absetzt¹⁾).

Vom Standpunkt meiner soeben aufgezählten vier aus meinen früheren Untersuchungen sich ergebenden Schlußfolgerungen hat aber Kolthoff bei seinen Versuchen einen wichtigen Umstand übersehen.

Bei allen meinen Versuchen wurde der CuS.ZnS-Niederschlag nicht abfiltriert (außer bei der Analyse), da sich dabei ein Teil der Sulfidmasse oxydieren kann und die dabei entstehende größere Konzentration von Cu⁺⁺ das beträchtliche, bzw. stärkere Ausziehen des ZnS verursachen wird. Ja sogar noch mehr. Das Niederfällen, Stehenlassen der Niederschläge, Abfiltrieren, Auswaschen, Auflösen in HCl usw. wurden immer in einem H₂S-Strom, bezw. mit H₂S-haltigem Wasser ausgeführt, damit jedwede Oxydation des CuS unmöglich ist.

Trotzdem ich in meiner zweiten Veröffentlichung auf diesen letzteren Umstand aufmerksam gemacht hatte, nämlich, daß die größere Konzentration des Cu⁺⁺ beim Auflösen, bezw. Herausziehen des Zinks aus dem Niederschlag eine entscheidende Rolle spielt, hat Kolthoff alle seine Niederschläge an der Luft abfiltriert und mit Wasser bezw. einer wäßrigen Lösung von Ammoniumsulfat — als Elektrolyt — 6mal ausgewaschen. Bei dieser Arbeitsmethode ist tatsächlich zu erwarten, daß eine größere Menge ZnS ausgezogen werden kann, nicht aber deshalb, weil ZnS nur oder fast nur an der Oberfläche der CuS-Teilchen niedergefällt ist, sondern weil die Konzentration des Cu⁺⁺ eine Rolle auf das Capillarausziehen des Zn spielt.

Wir haben jetzt meine früheren Versuche mit CuS.ZnS-System bei meiner Arbeitsmethode und die Versuche Kolthoffs bei der seinigen wiederholt, wobei wir aber mit den Konzentrationen der Lösungen gearbeitet haben, wie sie Kolthoff benutzte.

Einige der dabei von uns erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

Die ursprünglichen Lösungen waren: 2,5 g CuSO₄ · 5 H₂O bezw. 2,87 g ZnSO₄ · 7 H₂O bezw. 22,5 g H₂SO₄ in 100 ccm Lösung; 2 bis 2,5 m-Salzsäure.

Versuch I. Eine Lösung, enthaltend 2,5 ccm CuSO₄- und 5 ccm H₂SO₄-Lösungen, wurde bei 60—70° 10 Minuten durch H₂S ausgefällt, 30 Minuten lang stehen gelassen. Danach wurden 2,5 ccm ZnSO₄-Lösung unter Umschütteln hinzugefügt. Nachdem die Suspension 3 Stunden lang in einer H₂S-Atmosphäre auf 100° erhitzt worden war, wurden 20 ccm Salzsäure hinzugefügt und die Menge des Zn im Niederschlag bestimmt.

Nur etwa 10% des ganzen Zn werden dabei aus dem Niederschlag herausgezogen.

¹⁾ D. Balarew, diese Ztschrft. 101, 161 (1935).

Versuch II. Eine Lösung, enthaltend 2,5 *ccm* CuSO_4 -, 2,5 *ccm* ZnSO_4 - und 5 *ccm* H_2SO_4 -Lösungen, wurde wie bei Versuch I niedergefällt und dann mit HCl übergossen.

Nur etwa 4% des gesamten Zn werden dabei aus dem Niederschlag herausgezogen.

Versuch III. Der Versuch I wurde wiederholt, ohne jedoch die Suspension nach dem Fällern zu erhitzen.

Nur etwa 7% des gesamten Zn konnte herausgezogen werden.

Versuch IV. Eine Lösung, enthaltend 2,5 *ccm* CuSO_4 - und 10 *ccm* H_2SO_4 -Lösung, wurde bei 60—70° mit H_2S niedergefällt, nach dem Erkalten in H_2S -Atmosphäre wurden 2,5 *ccm* ZnSO_4 -Lösung und nun tropfenweise Ammoniumsulfidlösung hinzugefügt.

Etwa 12% ZnS des ganzen Zn verläßt den Niederschlag.

Versuch V. Analog IV, nur mit dem Unterschied, daß statt Ammoniumsulfid eine Natriumacetatlösung gebraucht wird.

Die herausgezogene Zn-Menge ergab etwa 17%.

Versuch VI. Es wurde Versuch III wiederholt, aber der Niederschlag von $\text{CuS} \cdot \text{ZnS}$ wurde 6mal mit kaltem Wasser ausgewaschen (Kolthoffsche Versuchsbedingungen).

Etwa 25% des ganzen Zn konnten aus dem Niederschlag gewonnen werden.

Versuch VII. Eine Lösung, enthaltend 2,5 *ccm* CuSO_4 -, 2,5 *ccm* ZnSO_4 - und 5 *ccm* H_2SO_4 -Lösungen, wurde mit H_2S in der Hitze gefällt. Nach dem Dekantieren der Hälfte der Mutterlauge wurde der Suspension CuSO_4 -Lösung hinzugefügt und danach ein Überschuß von HCl .

Es wird jetzt mehr als 50% des ganzen Zn ausgezogen.

Unsere neuen Ergebnisse zeigen also, daß beim Arbeiten unter Bedingungen, bei denen keine Oxydation des CuS im System $\text{CuS} \cdot \text{ZnS}$ stattfindet, sehr geringe Mengen ZnS durch starke Säuren aus dem Niederschlag herausgezogen werden können, während beim Arbeiten nach der Kolthoffschen Methode — Auswaschen des Niederschlags mit Wasser an der Luft — die größere Menge des innerlich eingeschlossenen ZnS aus dem Niederschlag entfernt werden kann.

Die Tatsache, daß die Cu-Ionen eine so wichtige Rolle beim Ausziehen des Zinks aus dem $\text{CuS} \cdot \text{ZnS}$ -Niederschlag spielen, kann durch den Bau und die Eigenschaften der innerlich adsorbierten Schichten erklärt werden.

Beispielsweise stellen wir uns vor, daß unter gegebenen Bedingungen das H^+ aus der Mutterlauge nur bis zur Höhe *b* der Adsorptionsschichten

eindringt, während das Cu^{++} bis zur Höhe a (Abb. 45) durchdringen würde. So ist es klar, daß die letzteren Ionen leichter durch die Öffnungen der Capillaren bezw. Vakuolen zwischen den Elementarkryställchen des CuS -Konglomerates eintreten könnten, um dadurch das Verwachsungskonglomerat zu zerstören. Diese Zerstörung wird gefördert durch den Umstand, daß die ins Konglomerat innerlich eingedrungenen Cu^{++} -Ionen auch die festen Bindungen angreifen bezw. verändern werden. Infolge dieses Angreifens, bezw. Veränderns werden die Öffnungen der ursprünglichen Konglomerate entsprechend vergrößert und kann die an H^+ reichere Mutterlauge die Auflösung eines größeren Teils des innerlich adsorbierten ZnS bewirken.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von O. Ruff und B. Hirsch über das Mitfällen von MnS und ZnS , die ich an anderer Stelle betrachtet, bezw. von meinem Standpunkt aus beleuchtet habe¹⁾, stehen in vollkommener Übereinstimmung mit meinen in dieser Arbeit aufgestellten Ergebnissen.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen des Systems $\text{HgS}.\text{CdS}^{2)}$ stehen auch in Übereinstimmung mit meinen in dieser Arbeit gemachten Behauptungen.

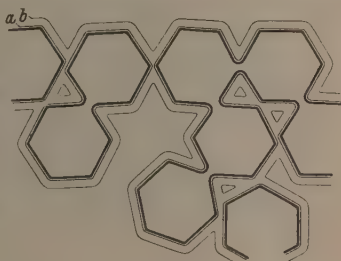


Abb. 45.

Zusammenfassung.

Es wurde experimentell gezeigt, daß wir beim Mitfällen von CuS und ZnS eine typische innere Adsorption haben und kein Nachfällen, wie Kolthoff meint.

Dadurch ist der einzige bekannte Fall eines Nachfällens nach der Klassifikation der Arten von Verunreinigung eines Krystallniederschlags nach Kolthoff experimentell widerlegt.

Sofia. Institut für angewandte Chemie der Universität.

¹⁾ D. Balarew, Kolloidchem. Beih. **37**, 186 (1933). — ²⁾ W. Böttger und K. Druschke, Ann. der Chem. **453**, 315, 329 (1927); vergl. diese Ztschrft. **73**, 162 (1928). D. Balarew, Ztschrft. f. Krystallographie A **89**, 271 (1934).

Der Schwefelgehalt des Leuchtgases als Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten.

Von

A. Ievinš.

[Eingegangen am 6. Juli 1935.]

Im Leuchtgas ist immer Schwefel vorhanden, hauptsächlich in Form von Schwefelkohlenstoff (CS_2). Obwohl diese Schwefelmengen nicht groß sind — sie betragen einige Zehntel Milligramm im Liter — und nur ein Teil davon zu Schwefeltrioxyd (SO_3) verbrannt wird, können doch diese geringen SO_3 -Mengen auch bei verhältnismäßig kurzer Erhitzungsdauer das Gewicht des auszuglühenden Niederschlages bedeutend beeinträchtigen. Es soll weiter gezeigt werden, wie sich das in vielen Fällen bemerkbar macht, besonders, wenn die auszuglühenden Niederschläge gut ausgesprochene basische Eigenschaften haben und die Dissoziations Temperatur des entsprechenden Sulfats genügend hoch ist, oder wenn der auszuglühende Stoff ein Anion enthält, das sich leichter verflüchtigt als Sulfat-Ion, z. B. Chlorid-Ion.

Das bei den Versuchen angewendete Leuchtgas enthielt 0,27 mg S im Liter, welche Menge als völlig normal anzusehen ist. Ein gewöhnlicher Teklubrenner verbraucht 280 l Leuchtgas in der Stunde, entsprechend einem Schwefelgehalt von 75 mg. In einzelnen Fällen wurde festgestellt, daß 0,70% vom Gesamtgehalt des Schwefels in den Niederschlag übergegangen waren.

Daß Schwefel aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases in den auszuglühenden Stoff gelangen kann, ist eine schon längst bekannte Tatsache; in Betracht gezogen wird sie jedoch nur bei der Bestimmung des Schwefels. Um das Aufnehmen von Schwefel aus Verbrennungsgasen in den zum Glühen gebrachten Stoff zu verhüten, haben J. Löwe¹⁾, G. Lunge²⁾ und andere den Vorschlag gemacht, besondere Schutzplatten mit einem Loch in der Mitte zum Einstellen des Tiegels zu verwenden. Jedoch vieler Unbequemlichkeiten³⁾ wegen haben diese Schutzplatten, außer in einigen besonderen Fällen, keine allgemeine Anwendung gefunden. In manchen Fällen ist auch die vorgeschlagene Verkohlung des Filters und die Art der Verbrennung der Kohle sehr günstig für das Eindringen des Schwefels in den Niederschlag. A. Classen⁴⁾ z. B. rät, den Tiegel schief zu stellen und den Deckel so darauf zu legen, daß die

¹⁾ Diese Ztschrft. 20, 224 (1881). Der Vorschlag Löwes ist nicht wegen des Schwefelgehaltes des Leuchtgases gemacht. Die Redaktion. —

²⁾ Untersuchungsmethoden, 5. Aufl., I, S. 248 (1904). — ³⁾ W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 23 (1929).

— ⁴⁾ Handbuch der quantitativen chemischen Analyse, 7. Aufl., S. 24 (1920).

Verbrennungsprodukte des Leuchtgases in den Tiegel hineintreten und den Niederschlag umspülen können, wodurch die Trocknung, die Verkohlung und die Verbrennung des Kohlenstoffs gefördert werden sollen. Es gibt Tiegeldeckel besonderer Form [nach Müller¹⁾], die ein bequemes Arbeiten auch mit Porzellantiegeln gestatten. In dieser Art behandelte Niederschläge sind jedoch niemals frei von SO_3 , falls die Dissoziations-temperatur des entsprechenden Sulfats nicht bedeutend niedriger liegt als die Erhitzungstemperatur des Niederschlages.

Aus den weiter angeführten Tabellen ist zu ersehen, wie leicht solche Stoffe, wie CaO , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , NiO , CuO , ZnO , KCl das SO_3 aufnehmen, falls sie in der Leuchtgasflamme erhitzt werden. Bei den Versuchen wurden möglichst reine Präparate verwendet, in manchen Fällen enthielten sie jedoch geringe Mengen SO_3 . Um auch den Mengen von SO_3 Rechnung zu tragen, welche aus der Luft des Laboratoriums, aus dem Wasser, den Reagenzien usw. hineingelangen könnten, wurden Blindversuche angestellt und die Resultate entsprechend verbessert. Bei einem SO_3 -Gehalt im geglühten Niederschlag unter $0,2 \text{ mg}$ wurde das Eindringen des Schwefels aus den Verbrennungsprodukten nur dann als bewiesen angenommen, wenn die Blindversuche keinen SO_3 -Gehalt ergaben.

Für die Versuche 1—4 (Tab. I, S. 414) wurde Calciumoxalat verwendet, hergestellt aus SO_3 -freiem CaCO_3 (Kahlbaum, pro analysi). Der feuchte Niederschlag wurde samt Filter in einem schief gestellten Platintiegel über einem Teklubrenner geglüht. Bei den Versuchen 5 bis 12 wurde das schon genannte CaCO_3 erhitzt. In allen diesen Fällen wurden die Niederschläge außerdem noch einer halbstündigen Erhitzung im elektrischen Ofen bei 1100 — 1140°C unterworfen. Nach dem Auflösen des Glührückstandes in Salzsäure wurde SO_3 mit Bariumchlorid ausgefällt.

Dasselbe geschah mit MgO und Magnesiumammoniumphosphat.

Der SO_3 -Gehalt der Stoffe steigt mit der Erhitzungsdauer, die geringen Mengen der Erhitzungsrückstände enthielten verhältnismäßig mehr SO_3 ; die im Platintiegel geglühten mehr als die im Porzellantiegel. Das Bedecken des Tiegels mit dem Deckel während des Glühens bietet keinen völligen Schutz gegen das Eindringen von SO_3 (Versuch 11), außerdem ist diese Maßnahme untauglich, wenn das Filter verbrannt werden muß.

Erhitzt man in der Leuchtgasflamme CaO in einem offenen Platintiegel, so beobachtet man einen Zuwachs der Einwage. O. Brunck²⁾ hat diese Erscheinung schon früher beobachtet, aber nicht richtig gedeutet. Daß hier ein Übergang von SO_3 aus dem Leuchtgas in

¹⁾ Staatliche Porzellan-Manufaktur Berlin, Kleine Liste, S. 11. —

²⁾ Diese Ztschrft. 45, 77 (1906).

den Niederschlag stattfindet, zeigen uns die in der Tab. II angeführten Zahlen.

Tabelle I.

Nr.	Ausgeglühte Niederschläge		Erhitzungs- dauer auf dem Teklu- brenner Std.	SO ₃ -Gehalt im Niederschlag		Bemerkungen
	Ver- bindung	Gewicht g		mg	%	
1	CaO	0,2253	2	1,75	0,78	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O mit Filter im Platin- tiegel erhitzt.
2	„	0,2250	1	1,40	0,62	
3	„	0,1122	1	1,25	1,10	
4	„	0,1121	1	1,15	0,99	
5	„	0,5607	2	4,20	0,75	CaCO ₃ im Platin- tiegel erhitzt.
6	„	0,5606	2	4,15	0,74	
7	„	0,1122	1	0,62	0,55	
8	„	0,1869	1	1,30	0,70	
9	„	0,1122	1/2	0,48	0,43	CaCO ₃ in bedecktem Platin- tiegel erhitzt.
10	„	0,1121	1/2	0,30	0,34	
11	„	0,5607	2	0,30	0,05	
12	„	0,5610	2	2,00	0,36	
13	„	0,2811	1	0,70	0,25	CaCO ₃ im Porzellantiegel erhitzt.
14	„	0,2810	3/4	0,63	0,22	
15	MgO	0,3123	2 1/2	1,34	0,43	MgO im Platintiegel erhitzt.
16	„	0,3156	2 1/2	1,30	0,41	
17	„	0,2389	1	0,55	0,23	
18	„	0,2561	1/2	0,31	0,12	
19	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,5462	2	—	—	MgNH ₄ PO ₄ · 6 H ₂ O im Porzellantiegel erhitzt.
20	„	0,5465	7	0,05	0,012	
21	„	0,5463	7	0,10	0,02	

Tabelle II.

CaO Einwage g	Nach 2stündigem Erhitzen über einem Teklubrenner	Gewichts- zunahme mg	Gefunden SO ₃ im Niederschlag mg
0,5603	0,5630	2,7	2,7
0,5603	0,5638	3,5	3,1

CaCO₃ wurde vorher bis zur Gewichtskonstanz im elektrischen Ofen geglüht und darauf 2 Stunden über einem Teklubrenner erhitzt. Die Gewichtszunahme ist gleich der aufgenommenen SO₃-Menge. Das Auf-

nehmen von SO_3 geschieht energischer am Anfang des Erhitzens und hört nach einer gewissen Zeit scheinbar auf. Geht man von CaCO_3 aus, so geschieht dieses Aufnehmen von SO_3 bei der Dissoziationstemperatur des Carbonats und ist deshalb schwer zu beobachten. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier während der Dissoziation entstehende aktive CaO -Molekeln eine gewisse Rolle spielen.

Auch andere Autoren¹⁾ stellen bei Bewertung der möglichen Fehlerquellen einer Calciumbestimmung in Form von CaO fest, daß die Resultate immer zu hoch ausfallen, und erklären diesen Umstand durch Wasseraufnahme während des Abkühlens und Wägens. Unsere Versuche beweisen, daß hier auch die SO_3 -Aufnahme aus den Verbrennungsprodukten von großem Einfluß ist.

Was die SO_3 -Aufnahme anbetrifft, so verhält sich Magnesiumoxyd ähnlich wie CaO (Versuche 15—18, Tab. I). Versuche mit CaO und MgO zeigten, daß ein halbstündiges Erhitzen in einer Gebläseflamme oder im elektrischen Ofen bei 1150°C den SO_3 -Gehalt im Glührückstand nicht verringerte, weil bei dieser Temperatur die Dissoziation sowohl des CaSO_4 als auch des MgSO_4 in Gegenwart eines Oxydüberschusses sehr gering ist.

Wenn man unter ähnlichen Verhältnissen einen Magnesiumammoniumphosphatniederschlag erhitzt, so erhält man einen SO_3 -Zuwachs nur nach 7stündigem Erhitzen und dabei in sehr geringer Menge, daher ohne praktischen Einfluß auf die Resultate.

Leicht wird das SO_3 von Al_2O_3 (Tab. III, Vers. 22—31) aufgenommen, trotzdem die Dissoziation des $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ schon bei 600°C beginnt und bei 800°C endet²⁾. Besonders gut ist die SO_3 -Aufnahme an den nach M. Dittrich³⁾ in Gegenwart von Filterpapierfaserstoff erhaltenen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlägen zu beobachten (Vers. 22—27). Solche Niederschläge haben eine größere Oberfläche. Sind die Niederschläge bei Abwesenheit von Faserstoff erhalten, so verringert sich nach dem Trocknen ihr Volum bedeutend, und ihre Oberfläche ist infolgedessen auch bedeutend geringer, wodurch auch eine geringere SO_3 -Aufnahme dieser Niederschläge zu erklären ist (Vers. 28 und 29).

Ein vorher im elektrischen Ofen 2 Stunden bei 720°C erhitzter $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag nimmt in einer Tekluflamme SO_3 viel stärker auf (Ver. 26 und 27), was darauf hinweist, daß die Bindung von SO_3 bei einer Temperatur über 700°C vorgeht und nicht am Anfang des Erhitzens, während der Verkohlungs und Verbrennung des Filters.

¹⁾ A. Souchay, diese Ztschrft. 10, 323 (1871). R. Fresenius, diese Ztschrft. 10, 326 (1871). L. W. Winkler, Ztschrft. f. angew. Chem. 31, 187 (1918). A. Franke und R. Dworzak, diese Ztschrft. 72, 129 (1927). O. Brunck, diese Ztschrft. 94, 81 (1933). H. Basset, Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1270. — ²⁾ J. W. Cobb, Journ. Soc. Chem. Ind. 29, 255 (1910). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37, 1840 (1904); vergl. diese Ztschrft. 64, 436 (1924).

Tabelle III.

Nr.	Ausgeglühte Niederschläge		Erhitzungs- dauer auf dem Teklu- brenner Stdn.	SO ₃ Gehalt im Niederschlag		Bemerkungen
	Ver- bindung	Gewicht g		mg	%	
22	Al ₂ O ₃	0,2856	2 ¹ / ₂	0,62	0,22	Al(OH) ₃ nach M. Dittrich er- halten und im Platintiegel erhitzt.
23	"	0,2857	2 ¹ / ₂	0,68	0,24	
24	"	0,2854	1	0,45	0,16	
25	"	0,2852	1	0,52	0,18	
26	"	0,1704	2	1,06	0,62	Al(OH) ₃ vorher im elektrischen Ofen bei 720° C erhitzt.
27	"	0,1703	2	1,37	0,80	
28	"	0,2850	1 ¹ / ₂	0,17	0,06	Al(OH) ₃ bei Ab- wesenheit von Filterfaserstoff erhalten.
29	"	0,1880	2	0,17	0,09	
30	"	0,3760	2 ³ / ₄	0,16	0,05	Wie in Vers. 22—25 erhalten, aber 15 Min. vor dem Gebläse erhitzt.
31	"	0,2230	3	—	—	Wie in Vers. 22—25 erhalten, aber 20 Min. im elek- trischen Ofen bei 1180° C erhitzt.
32	Fe ₂ O ₃	0,4210	3	0,10	0,02	Fe(OH) ₃ im Platin- tiegel erhitzt.
33	"	0,4215	3	0,20	0,04	
34	"	0,2120	2 ¹ / ₂	0,34	0,16	Fe(OH) ₃ im Por- zellantiegel erhitzt.
35	"	0,2122	2 ¹ / ₂	0,10	0,05	

Auf dem Teklubrenner ist es nicht möglich, ein SO₃-freies Al₂O₃ zu erhalten; sogar ein 15 Minuten langes Erhitzen vor dem Gebläse hinterläßt noch geringe Mengen von SO₃. Beim Erhitzen im elektrischen Ofen über 1180° C verschwindet das SO₃ schon nach 20 Minuten, was mit dem Übergang des γ-Oxyds in Korund zusammenfällt und mit den Beobachtungen von J. N. Frers¹⁾ gut übereinstimmt.

Wenn die Bedingung berücksichtigt wird¹⁾, daß das Al₂O₃ bis 1200° C erhitzt werden muß, um es in einer gut wägbaren Form zu erhalten, so hat man einen SO₃-Einfluß nicht zu fürchten.

Eisenoxyd hat ein geringeres Bestreben (Vers. 32—35, Tab. III) das SO₃ zu binden als Al₂O₃, was mit der niedrigeren Dissoziations-

¹⁾ Diese Ztschrift. 95, 1 (1933).

temperatur des $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in Zusammenhang zu bringen ist¹⁾. Vor dem Gebläse erhitzte Fe_2O_3 -Niederschläge sind frei von SO_3 .

Aus $\text{Ni}(\text{OH})_3$ gewonnenes Nickelooxyd²⁾ (Vers. 36—38, Tab. IV) nimmt viel energischer SO_3 auf als Fe_2O_3 unter ähnlichen Verhältnissen.

Genügend gut binden das SO_3 Kupfer- und Zinkoxyd (Vers. 39—44, Tab. IV). CuO wurde aus einer SO_3 -freien CuCl_2 -Lösung und KOH gewonnen. ZnO wurde als solches erhitzt. Obengenannter Umstand bekräftigt die schon längst bekannte Tatsache, daß CuO und ZnO niemals SO_3 -frei sind, falls sie durch Verbrennung der entsprechenden Sulfide gewonnen werden, und steht nicht nur mit einer unvollkommenen Dissoziation von CuSO_4 und ZnSO_4 im Zusammenhang, sondern deutet auch auf eine Wiederaufnahme von SO_3 aus den Verbrennungsprodukten.

Unter diesen Verhältnissen ist auch keine vollständige Dissoziation zu erwarten.

Tabelle IV.

Nr.	Ausgeglühte Niederschläge		Erhitzungs- dauer auf dem Teklu- brenner Std.	SO_3 -Gehalt im Niederschlag		Bemerkungen
	Ver- bindung	Gewicht <i>g</i>		<i>mg</i>	%	
36	NiO	0,1826	2 $\frac{1}{2}$	0,45	0,25	Ni(OH) ₃ im Porzellantiegel erhitzt.
37	„	0,1823	2 $\frac{1}{2}$	0,28	0,15	
38	„	0,1825	2	0,30	0,17	
39	CuO	0,1924	2 $\frac{1}{2}$	0,21	0,11	CuO mit KOH ge- fällt im Porzellan- tiegel erhitzt.
40	„	0,1926	2 $\frac{1}{2}$	0,23	0,12	
41	„	0,3984	2 $\frac{1}{2}$	0,21	0,06	
42	ZnO	0,8900	2	1,51	0,17	ZnO im Porzellan- tiegel erhitzt.
43	„	0,7112	2	1,42	0,20	
44	„	0,4780	2 $\frac{1}{2}$	0,96	0,20	

Ähnlich verhalten sich Salze mit einem Anion, welches sich leichter verflüchtigt als Sulfat. Die Bestätigung liefern Versuche mit KCl (Vers. 45—47, Tab. V). Erhitzt man KCl (Kahlbaum, pro analysi) im Platintiegel bei Temperaturen unter der Schmelztemperatur 710° C, so beobachtet man eine SO_3 -Aufnahme.

Aus allen angeführten Versuchen geht hervor, daß bei Verwendung von Leuchtgas zum Glühen darauf geachtet werden muß, daß der auszuglühende Stoff vor dem Eintritt des SO_3 geschützt ist, sonst können in vielen Fällen recht bedeutende Fehler entstehen.

¹⁾ L. Wöhler, W. Plüddemann und P. Wöhler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 41, 703 (1908); vergl. diese Ztschrift. 47, 307 (1908). —

²⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie II, 9. Aufl., S. 115 (1921).

Tabelle V.

Nr.	Ausgeglühte Niederschläge		Erhitzungs- dauer auf dem Teklu- brenner Std.	SO ₃ -Gehalt im Niederschlag		Bemerkungen
	Ver- bindung	Gewicht g		mg	%	
45	KCl	1,0072	3	0,72	0,07	KCl im Platin- tiegel erhitzt.
46	"	1,0020	2	0,54	0,05	
47	"	1,0010	1	0,28	0,03	

Riga, Laboratorium für Warenkunde der Universität Lettlands.

Eine Wasserstoffsuperoxydreaktion mittels des Diphenylcarbazids.

Von

L. N. Lapin.

Chemisches Institut der staatlichen Usbekischen Universität, Samarkand.

[Eingegangen am 29. Juni 1935.]

Das von P. Cazeneuve¹⁾ zur Chrombestimmung vorgeschlagene Diphenylcarbazid wird gegenwärtig auch zur Bestimmung anderer Elemente wie Quecksilber, Cadmium u. a. angewendet²⁾.

Die von mir durchgeführten Versuche erweisen, daß mittels dieses Reagenses die minimalsten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen werden können, deren Anwesenheit mit anderen Methoden nicht mehr bestimmbar ist.

Wie bekannt³⁾, sind mit Ausnahme der mikrochemischen Reaktion von C. Griebel⁴⁾ nur zwei erprobte und empfindliche Reaktionen auf Wasserstoffsuperoxyd beschrieben: eine gelbe Färbung bei Bildung des Titansuperoxyds und die Bildung der Überchromsäure. Die übrigen Proben mit Kaliumferrieyanid und Eisenchlorid oder mit Jodkaliumstärke sind dermaßen unspezifisch, daß sie wahrscheinlich nur in einzelnen besonderen Fällen benutzt werden. Die tadellose Reaktion mit Titansulfat kann aber nicht durchgeführt werden, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit gefärbt ist. Außerdem wird diese Reaktion bei Anwesenheit der Fluoride und größerer Mengen von Chloriden, Bromiden, Nitraten und

¹⁾ Bull. soc. chim. de Paris [3] **23**, 701 (1900); vergl. diese Ztschrft. **41**, 568 (1902). — ²⁾ F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen (1933). — ³⁾ Norris W. Matthews, Chemist-Analyst **19**, 5 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 57 (1932). — ⁴⁾ Mikrochemie **9**, 313 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 63 (1933).

Acetaten erschwert. Deshalb wird in der Praxis meistens die Reaktion der Überchromsäurebildung mit nachfolgendem Ätherauszug angewendet. Aber durch Blaufärbung des Äthers kann nur 0,1 mg H_2O_2 bestimmt werden, was den Analytiker nicht in allen Fällen befriedigen kann.

Man kann aber die Empfindlichkeit letzterer Probe bedeutend erhöhen, wenn man die Überchromsäure mit Diphenylcarbazid reagieren läßt, wodurch die Ätherschicht rotviolett gefärbt wird. Sogar so geringe Mengen Wasserstoffsuperoxyd, daß sie keine dem Auge merkbliche Blaufärbung der Ätherschicht ergeben, können in diesem Fall nachgewiesen werden. Eine Alkohollösung des Diphenylcarbazids ist zu diesem Zweck nicht bequem; viel rationeller ist eine Ätherlösung; aber da Phenylcarbazid in Äther allein fast unlöslich ist, so kann das Reagens folgendermaßen bereitet werden. Man erwärmt einige Krystalle Diphenylcarbazid mit 0,5 ccm 96 Vol.-%igem Alkohol und fügt nach dem Erkalten 5 ccm absoluten Äther hinzu. Die vollständig farblose Flüssigkeit läßt sich einige Tage aufbewahren.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit 2—3 Tropfen 20%iger (dem Volumen nach) Schwefelsäure angesäuert und mit 3—4 ccm frisch bereitetem absolutem Äther und einigen Tropfen 0,01 n-Bichromatlösung versetzt. Falls nur sehr wenig H_2O_2 vorhanden ist, darf nicht mehr als 2—3 Tropfen der oben erwähnten Bichromatlösung zugesetzt werden. Das Probierglas wird umgeschüttelt, wobei die sich bildende Überchromsäure in die Ätherschicht übergeht. Man läßt sich den Äther abscheiden und gießt vorsichtig 2 Tropfen des Carbazid-Reagenses hinzu. Bei Anwesenheit von Überchromsäure färbt sich die Ätherschicht sofort rotviolett. Mittels dieser Reaktion lassen sich noch 5 γ Wasserstoffsuperoxyd in 5—10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit nachweisen. Der käufliche Äther ist nicht verwendbar, da die Peroxyde, welche in ihm enthalten sind, auch bei Abwesenheit von H_2O_2 eine positive Reaktion ergeben.

Wenn in der zu untersuchenden Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd nicht enthalten ist, bleibt die Ätherschicht farblos, aber an der Grenze der Äther- und Wasserschicht bildet sich beim Stehen ein rotvioletter Ring, infolge der Reaktion des Diphenylcarbazids auf die im Wasser befindlichen Chromate. Beim Durchschütteln färbt sich die Wasserschicht intensiv rotviolett, welche Färbung aber nicht in die Ätherschicht übergeht, also die Reaktion nicht stört.

Man kann mit Hilfe des Diphenylcarbazids einen H_2O_2 -Nachweis auch nach einem anderen Prinzip durchführen. Die Überchromsäure, welche sich unter Einwirkung des H_2O_2 auf das Chromat bildet, ist bei Abwesenheit von Äther sehr unbeständig und verwandelt sich leicht unter Sauerstoffentwicklung in ein Salz des dreiwertigen Chroms, das mit Diphenylcarbazid nicht reagiert. Darum können bei geringer Menge

des Chromats sogar Spuren des H_2O_2 die Färbung verhindern. Praktisch kann der H_2O_2 -Nachweis diesem Prinzip nach folgendermaßen ausgeführt werden. Zur angesäuerten Chromatlösung wird die zu untersuchende Flüssigkeit hinzugefügt; man läßt die Mischung einige Minuten stehen und gießt 2 Tropfen der 1%igen alkoholischen Diphenylcarbazidlösung hinzu. Tritt die Färbung nicht ein, so bedeutet das die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd. Da aber die Mischung des Kaliumbichromats mit Schwefelsäure unter der Einwirkung der Ionen des zweiwertigen Eisens, der Sulfide, der Alkohole und anderer Stoffe leicht in dreiwertige Chromsalze übergeht, muß die Reaktion in Gegenwart von Brom, welches die Verbindungen vollständig oxydiert, durchgeführt werden. Die Farbe des Broms, wie auch seine Fähigkeit seinerseits das Diphenylcarbazid zu oxydieren, kann durch Phenolzusatz beseitigt werden. Zu dieser Probe brauchen wir: 1. 1%ige alkoholische Diphenylcarbazidlösung; 2. Bromwasser; 3. gesättigte wäßrige Phenollösung; 4. schwache Chromatlösung. Zur Bereitung der letzteren gießt man in einen 100 ccm-Meßkolben 0,2 ccm einer 0,01 n-Kaliumbichromatlösung, fügt 25 ccm 20%ige (dem Volumen nach) Schwefelsäure hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und vorsichtig so lange mit Bromwasser versetzt, bis die gelbe Färbung des freien Broms konstant bleibt. 2—3 ccm dieser so vorbereiteten Flüssigkeit werden mit 2 ccm des Chromats (Reagens 4) und nach 5—6 Minuten mit einigen Tropfen Phenol versetzt. Nach Bildung des Tribromphenols wird die Flüssigkeit farblos. Dann werden 2—3 Tropfen Diphenylcarbazid beigemischt. Sogar bei Anwesenheit von 2 γ H_2O_2 tritt die für das CrO_4 -Ion charakteristische Färbung nicht ein. Geringere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd können festgestellt werden, wenn man die Färbung der Probe mit der Kontrollprobe, welche anstatt der zu untersuchenden Flüssigkeit das gleiche Volumen Wasser enthält, vergleicht. Nach der Intensität der Färbungen kann man bis 0,5 γ H_2O_2 erkennen. Die Anwesenheit von Alkoholen, Kohlenhydraten und Eiweiß stören die Reaktion nicht. Eine Ausnahme ist das Formalin, welches mit Diphenylcarbazid ein in Wasser und Alkohol schwerlösliches Kondensationsprodukt bildet.

Die zweite, oben erwähnte Methode, kann zur quantitativen colorimetrischen Analyse ganz geringer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd dienen. Weiterhin ließe sich auch hieraus eine Tüpfelanalysemethode zur Bestimmung der Peroxyde ausarbeiten.

Über die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphaten.

Von

Kazimierz Boratyński.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Posen.

[Eingegangen am 4. Juli 1935.]

Sowohl gravimetrische [u. a. A. Wiesler¹⁾, G. v. Knorre²⁾, W. Stollenwerk und A. Bäurle³⁾] als auch volumetrische [E. W. Brizke und S. Dragunow⁴⁾, S. Aoyama⁵⁾, R. Dworzak und W. Reich-Rohrwig⁶⁾ u. a.] Bestimmungsmethoden der Orthophosphorsäure in Mischungen mit anderen Phosphorsäuren sind indirekte Methoden und erlauben nicht, kleine Mengen der Orthosäure mit Genauigkeit zu bestimmen. Eine direkte Bestimmung ist nur mit Hilfe der colorimetrischen d. h. der Molybdänblaumethode möglich. Wie nämlich A. Dunajew⁷⁾ nachgewiesen hat, gibt unter sämtlichen Phosphorverbindungen nur das Orthophosphat die Molybdänblaureaktion, während alle anderen Derivate, sowohl des fünf- als auch des dreiwertigen Phosphors, diese Reaktion nicht geben. Dieser Umstand erlaubt es, worauf auch Dunajew hingewiesen hat, das Orthophosphat in Mischungen von Meta-, Pyro- und Orthophosphaten direkt zu bestimmen.

Unter den vielen Methoden der colorimetrischen Bestimmung des Orthophosphat-Ions waren nur solche zweckmäßig, welche in Berücksichtigung der schnellen Hydrolyse der Meta- und Pyrophosphate zu Orthophosphat in saurem Medium und erhöhter Temperatur, eine nicht zu hohe Temperatur verlangten und die Vergleichung im Colorimeter nach Mischung der Reagenzien in möglichst kurzer Zeit erlaubten. Als solche wurde die Methode von K. Lohmann und L. Jendrasik⁸⁾ gewählt und so modifiziert, daß die Lösungen auf 25° und nicht auf 37° erwärmt wurden. Als Reduktionsmittel wurde neben 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure (= Eikonogen) auch das von Ernst und Emilio Tschopp⁹⁾ vorgeschlagene p-Methylaminophenolsulfat (= Photo-Rex) verwandt. Dieses letzte Mittel ist insofern vorzuziehen, als seine Lösungen farblos, wogegen Eikonogenlösungen leicht braun gefärbt sind.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **28**, 177, 188 (1901). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **5**, 639 (1892); vergl. diese Ztschrft. **77**, 94, 105 (1929). — ³⁾ Diese Ztschrft. **77**, 81 (1929). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **74**, 313 (1928). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **84**, 31 (1931). — ⁶⁾ Diese Ztschrft. **77**, 14 (1929). — ⁷⁾ Diese Ztschrft. **80**, 252 (1930). — ⁸⁾ Biochem Ztschrft. **178**, 419 (1929); vergl. diese Ztschrft. **95**, 297 (1933). — ⁹⁾ Helv. Chimica Acta **15**, 793 (1932).

Angewendete Reagenzien.

1. 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung (Schering-Kahlbaum z. An.) in 5 n-Schwefelsäure.

2. 0,25%ige Lösung der 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure = Eikonogen (gereinigt durch Lösen in $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ und Ausfällen mit HCl) in $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ (0,5 g in 195 ccm 15%iger $\text{NaHSO}_3 + 5$ ccm 20%iger Na_2SO_3 -Lösung).

3. 0,25%ige Lösung des p-Methylaminophenolsulfats = Photo-Rex ebenfalls in $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lösung.

4. Orthophosphat. 1,9167 g KH_2PO_4 (Kahlbaum n. Sørensen) wurden in Wasser unter Zugabe von 10 ccm 10 n-Schwefelsäure gelöst und auf 1 l aufgefüllt. [Solche Lösung ist nach C. H. Fiske und Y. Subbarow¹⁾ unbegrenzt stabil.] 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg P_2O_5 als Orthophosphat-Ion.

5. Pyrophosphat. Natriumpyrophosphat (Kahlbaum z. An.) wurde zweimal aus Wasser von 70° umkrystallisiert. Die gravimetrische Bestimmung des Phosphors und Wassers entsprach der Formel $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Von diesem Salz wurden 7,852 g in Wasser gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt. 1 ccm der Lösung enthielt 5 mg P_2O_5 als Pyrophosphat-Ion.

6. Metaphosphat. Dieses Präparat wurde aus dreimal umkrystallisiertem Natriumorthophosphat (Schering-Kahlbaum, einbas.) durch Erhitzen auf 650° und Auskrystallisieren der Schmelze bei 500° bereitet. [Nach H. T. Beans und S. J. Kiehl²⁾ ist das auf diese Weise erhaltene Metaphosphat ein Monomer.] Das erhaltene Präparat war gänzlich wasserlöslich. Seine Lösung reagierte gegen Methylrot alkalisch, gegen Phenolphthalein sauer und koagulierte Eiweiß in hohem Grade. 3,590 g NaPO_3 wurden in Wasser gelöst und auf 250 ccm aufgefüllt. 1 ccm dieser Lösung enthält 10 mg P_2O_5 als Metaphosphat-Ion. (10 ccm = 100 mg P_2O_5 als Metaphosphat-Ion wurden einige Stunden unter Zugabe von Schwefelsäure und Wasser gekocht und die gebildete Orthophosphorsäure colorimetrisch bestimmt. Gefunden: 101,2 mg P_2O_5 .)

Im folgenden wird P_2O_5 als Orthophosphat-Ion kurz P_2O_5 -Ortho, desgleichen P_2O_5 als Pyrophosphat-Ion kurz P_2O_5 -Pyro, sowie P_2O_5 als Metaphosphat-Ion kurz P_2O_5 -Meta bezeichnet.

Ausführung der Bestimmung.

Abgemessene Mengen der untersuchten Lösung wurden in 100 ccm-Meßkolben abpipettiert und auf etwa 75 ccm mit Wasser verdünnt. Dazu wurden 10 ccm Molybdat- und 4 ccm Eikonogen-, bzw. 10 ccm Photo-Rexlösung zugegeben und die Kolben bis zur Marke mit Wasser

¹⁾ Journ. of Biol. Chem. 66, 387 (1925); vergl. diese Ztschrift. 85, 110 (1931). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 49, 1878 (1927).

aufgefüllt. Darauf wurden die Kolben im Thermostat während 10 Minuten bei 25°, und schließlich während 5 Minuten bei 15° gehalten und die Lösungen im Colorimeter mit einer Standardlösung, die gleichzeitig und auf dieselbe Weise bereitet worden war, verglichen. Falls die untersuchte Lösung 0,5 oder mehr $\text{mg P}_2\text{O}_5$ -Ortho in 100 cm^3 enthielt, wurde als Standardlösung eine solche verwandt, die 2 $\text{mg P}_2\text{O}_5$ -Ortho in 100 cm^3 enthielt. Die Messungen wurden im Universalcolorimeter von Leitz mit künstlicher Lichtquelle ausgeführt. Die maximale Höhe der Flüssigkeitsäule betrug in diesem Falle 60 mm . Lösungen die weniger P_2O_5 -Ortho enthielten, wurden in Woulfs Colorimeter mit entsprechend verdünnten Standardlösungen verglichen.

Tabelle I.

Bestimmung des Orthophosphats in reinen Lösungen.

Angewendet $\text{mg P}_2\text{O}_5$ - Ortho in 100 cm^3 Lösung	Gefunden $\text{mg P}_2\text{O}_5$ -Ortho in 100 cm^3 Lösung	
	Eikonogen	Photo-Rex
0,50	0,50 (Fehler: $\pm 0,0\%$)	0,51 (Fehler: $+ 2,0\%$)
1,00	1,00 („ $\pm 0,0$ „)	1,00 („ $\pm 0,0$ „)
1,50	1,52 („ $+ 1,3$ „)	—
2,00	2,00 („ $\pm 0,0$ „)	1,99 (Fehler: $- 0,5\%$)
2,50	2,51 („ $+ 0,4$ „)	—
3,00	2,96 („ $- 1,3$ „)	3,03 (Fehler: $+ 1,0\%$)
3,50	3,93 („ $- 1,8$ „)	—

Wie aus der Tabelle I zu ersehen ist, gibt die beschriebene Methode gänzlich zufriedenstellende Resultate. (Die maximale Abweichung beträgt 2%.)

Bestimmung des Orthophosphats in reinen Pyrophosphatlösungen.

Es wurden nun Versuche mit reinen Pyrophosphatlösungen verschiedener Konzentration angestellt und, wie aus Tabelle II ersichtlich ist, nur sehr geringe Mengen Orthophosphat in den Lösungen gefunden. Dieser Umstand beweist die schon von mehreren Autoren festgestellte Tatsache, daß das Pyrophosphat die Molybdänblaureaktion nicht gibt und die beobachteten geringen Orthophosphatmengen nicht als Verunreinigungen zu betrachten sind, sondern durch Hydrolyse des Pyrophosphats unter den Bestimmungsbedingungen entstanden sind. Es muß betont werden, daß wenn man genau nach der Methode von Lohmann und Jendrasik arbeitet, d. h. dieselben Lösungen während 7 Minuten bei 37° erwärmt, 3- bis 4fach größere Mengen von gebildetem Orthophosphat gefunden werden.

Tabelle II.

Bestimmung des Orthophosphats in reinen Pyrophosphatlösungen.

P_2O_5 -Pyro-Gehalt in mg in 100 ccm Lösung	Gefunden mg P_2O_5 -Ortho in 100 ccm Lösung	
	Reduktionsmittel	
	Eikonogen	Photo-Rex
1	weniger als 0,03	weniger als 0,02
5	0,03	0,03
10	0,06	0,04
25	0,08	0,06
50	0,06	0,03
100	0,02	0,02
200	0	0

Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart von Pyrophosphat.

Es ist auffallend, daß die gefundenen Mengen des Orthophosphats nur bis zur Konzentration 25 mg P_2O_5 -Pyro in 100 ccm ansteigen, dann wieder abfallen und bei der Konzentration 200 mg P_2O_5 -Pyro in 100 ccm Null betragen. Scheinbar bleibt die Hydrolyse in diesem Falle gänzlich aus. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, sondern daß in diesem Falle die große Menge des Pyrophosphats in der Lösung die Bestimmung des durch Hydrolyse entstandenen Orthophosphats verhindert, wird durch Bestimmungen des Orthophosphats in Mischungen der Pyro- und Orthophosphatlösungen bewiesen (vergleiche Tabelle III).

Tabelle III.

Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart verschiedener Pyrophosphatmengen.

P ₂ O ₅ -Pyro-Gehalt in mg in 100 cem Lösung		1 mg	5 mg	10 mg	25 mg	50 mg	100 mg	
		P ₂ O ₅ - Ortho- Zugabe in mg	Gefunden mg P ₂ O ₅ -Ortho in 100 cem Lösung ¹⁾					
Reduktions- mittel	Ei- konogen	0,50	0,50	0,52	0,52	0,52	0,14	} weniger als 0,05
		1,00	1,01	1,01	1,01	1,02	0,31	
		3,00	2,94	2,92	2,81	2,61	0,54	
	Photo- Rex	0,50	0,49	0,48	0,49	0,51	0,15	} weniger als 0,03
		1,00	1,02	1,02	1,00	0,97	0,29	
		3,00	3,01	2,92	3,01	2,65	0,63	

¹⁾ Nach Abzug des aus Pyrophosphat hydrolytisch gebildeten Orthosalzes.

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, daß z. B. 1 mg P_2O_5 -Ortho noch in Gegenwart von 25 mg P_2O_5 -Pyro in 100 ccm (größere Mengen Ortho in Gegenwart kleinerer Mengen Pyro) bestimmt werden kann, während schon in Gegenwart von 50 mg P_2O_5 -Pyro statt 1 mg nur 0,3 mg P_2O_5 -Ortho gefunden wurde. In Gegenwart von 100 mg P_2O_5 -Pyro kann überhaupt das Orthophosphat nicht nachgewiesen werden. Wie festgestellt wurde, liegt die Ursache hiervon nicht in der durch Zugabe des alkalisch reagierenden Pyrophosphats ($Na_4P_2O_7$) hervorgerufenen, übrigens geringen Erniedrigung der Acidität der Lösung. Auch das bei der Reaktion sich bildende Na_2SO_4 stört nicht das Auftreten der Färbung. Eine ausschlaggebende Rolle, unter sonst gleichen Bedingungen, spielt hier die Menge des zugegebenen Molybdat. Auf Zugabe der doppelten Menge Molybdat unter Anwendung sämtlicher vorher angegebenen Reagenzmengen konnte man sogar 3 mg P_2O_5 -Ortho in Gegenwart von 50 mg P_2O_5 -Pyro genau bestimmen (vergleiche Tabelle IV).

Tabelle IV.

Einfluß der Molybdatmenge auf die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart des Pyrophosphats. Reduktionsmittel: Photo-Rex.

P_2O_5 -Pyro-Gehalt in mg in 100 ccm Lösung	25 mg		50 mg	
P_2O_5 -Ortho-Zugabe in mg	Gefunden mg P_2O_5 -Ortho in 100 ccm Lösung ¹⁾			
	10 ccm 2,5 %iger Molybdat- lösung	10 ccm 5 %iger Molybdat- lösung	10 ccm 2,5 %iger Molybdat- lösung	10 ccm 5 %iger Molybdat- lösung
0,50	0,51	0,51	0,15 (= 30%)	0,53
1,00	0,97	1,04	0,29 (= 29%)	1,02
3,00	2,65	3,01	0,63 (= 21%)	3,00

Verbindungen der Orthophosphorsäure mit der Molybdänsäure sind gut bekannt [neuerdings G. Jander und K. F. Jahr²⁾]. Entsprechende Verbindungen der Molybdänsäure mit der Pyrophosphorsäure sind jedoch in der Literatur nicht bekannt. Es ist trotzdem sehr wahrscheinlich, daß die Pyrophosphorsäure, die zwar Molybdänblaureaktion nicht gibt, dennoch gegenüber der Molybdänsäure nicht indifferent ist, sondern eine Heteropolysäure bildet. Diese Verbindung scheint sogar stabiler zu sein als die Orthophosphormolybdänsäure. Auf eine solche Möglichkeit weist der Umstand hin, daß gelbe Orthophosphormolybdänsäurelösungen auf Zugabe hinreichender Mengen der Pyrophosphorsäure, bzw. eines Pyrophosphats entfärbt werden. [Die gleichfalls entfärbende Oxalsäure gibt mit der Molybdänsäure nach F. Feigl³⁾ eine stabilere Verbindung als es

¹⁾ Nach Abzug des aus Pyrophosphat hydrolytisch gebildeten Orthophosphats. — ²⁾ Kolloidchem. Beih. 41, 296 (1935). — ³⁾ Diese Ztschrft. 61, 454 (1922).

der Orthophosphormolybdänkomplex ist.] Es wird also in Lösungen, welche Orthophosphor-, Pyrophosphor- und Molybdänsäure enthalten ein Gleichgewicht hergestellt, das stark zugunsten der Pyrophosphormolybdänverbindung verschoben ist. Erst ein Überschuß der Molybdänsäure verbindet sich mit der Orthophosphorsäure zu einer Verbindung, in der Molybdän leicht reduzierbar ist.

Wie aus den Werten der Tabellen III und IV und anderen, die hier nicht angegeben sind, berechnet wurde, kann man das Orthophosphat nicht bestimmen, wenn in der pyrophosphathaltigen Lösung der Molybdängehalt kleiner ist als das Molekularverhältnis P_2O_5 -Pyro:MoO₃ = 1:6. Es kann möglich sein, daß die unter solchen Bedingungen entstehende Pyrophosphormolybdänsäureverbindung einem solchen Molekularverhältnis entspricht.

Bestimmung des Orthophosphats in reinen Meta- und in Mischungen von Meta- und Orthophosphatlösungen.

Ähnlich den Pyrophosphaten geben, wie bekannt, auch die Metaphosphate die Molybdänblaureaktion nicht. Die Hydrolyse eines Metaphosphats ist unter der Bedingung der colorimetrischen Bestimmung schwächer als die des Pyrophosphats, was aus der Tabelle V hervorgeht.

Tabelle V.

Bestimmung des Orthophosphats in reinen Metaphosphatlösungen.

Reduktionsmittel: Photo-Rex (10 ccm 5%iger Molybdatlösung).

P_2O_5 -Meta-Gehalt in mg in 100 ccm Lösung	Gefunden mg P_2O_5 -Ortho in 100 ccm Lösung
1	0,00
10	ca. 0,02
100	0,12
500	0,45

Die Gegenwart ziemlich bedeutender Mengen Metaphosphat in der Lösung stört die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats nicht (vergleiche Tabelle VI). Z. B. konnten 3 mg P_2O_5 -Ortho in 100 ccm in

Tabelle VI.

Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart verschiedener Metaphosphatmengen. Reduktionsmittel: Photo-Rex (10 ccm 2,5%iger Molybdatlösung).

P_2O_5 -Meta-Gehalt in mg in 100 ccm-Lösung	1 mg	10 mg	100 mg	500 mg
P_2O_5 -Ortho-Zugabe in mg	Gefunden mg P_2O_5 -Ortho in 100 ccm Lösung ¹⁾			
0,50	0,50	0,50	0,52	—
1,00	1,00	1,00	1,02	0,91
3,00	3,01	3,02	3,03	2,68

¹⁾ Nach Abzug des aus Metaphosphat gebildeten Orthophosphats.

Gegenwart von 100 *mg* P_2O_5 -Meta genau bestimmt werden. Erst in Gegenwart von 500 *mg* P_2O_5 -Meta findet man ungefähr 10% weniger Orthophosphat als der Gehalt der Lösung wirklich beträgt.

Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphaten.

Die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats bei Gegenwart variierender Mengen der Pyro- und Metaphosphate (siehe Tabelle VII) deutet darauf hin, daß unter den gegebenen Bedingungen z. B. noch 1 *mg* P_2O_5 -Ortho in 100 *ccm* in Gegenwart von 100 *mg* P_2O_5 -Meta und 25 *mg* P_2O_5 -Pyro bestimmt werden kann (größere Mengen Orthophosphat in Gegenwart kleinerer Mengen Pyrophosphat). Da jedoch bei diesen Mengen der Pyro- und Metaphosphate unter den Bedingungen der colorimetrischen Bestimmung ungefähr 0,2 *mg* P_2O_5 -Ortho, also eine verhältnismäßig große Menge durch Hydrolyse gebildet wird, ist es aus praktischen Gründen zweckmäßiger, die untersuchten Lösungen so zu verdünnen, daß die Menge des Meta- und Pyrophosphats zusammen nicht mehr als 25 *mg* P_2O_5 in 100 *ccm* beträgt. Dann ist die Menge des hydrolytisch gebildeten Orthophosphats gleich 0,05 *mg* P_2O_5 , wobei in Gegenwart von ungefähr 2 *mg* P_2O_5 -Ortho die gefundene Menge des Orthophosphats 2–3% höher als der tatsächliche ursprüngliche Gehalt der Lösung ist.

Tabelle VII.

Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart verschiedener Meta- und Pyrophosphatmengen. Reduktionsmittel: Photo-Rex. (10 *ccm* 2,5%iger Molybdatlösung).

P_2O_5 -Meta-Gehalt in <i>mg</i> in 100 <i>ccm</i> -Lösung	10 <i>mg</i>			100 <i>mg</i>		
P_2O_5 -Pyro-Gehalt in <i>mg</i> in 100 <i>ccm</i> -Lösung	1 <i>mg</i>	10 <i>mg</i>	25 <i>mg</i>	1 <i>mg</i>	10 <i>mg</i>	25 <i>mg</i>
P_2O_5 -Ortho-Zugabe in <i>mg</i>	Gefunden <i>mg</i> P_2O_5 -Ortho in 100 <i>ccm</i> -Lösung ¹⁾					
0,50	0,51	0,50	0,51	0,49	0,48	0,52
1,00	1,00	1,00	1,01	0,98	0,99	0,97
3,00	3,01	2,97	2,50	3,07	2,91	2,17

Als die vorstehende Arbeit bereits beendet war, wurde uns die Veröffentlichung von D. R. Davies und W. C. Davies²⁾ bekannt. Ihre Resultate, die sich auf den störenden Einfluß des Pyrophosphats bei der Bestimmung des Orthophosphat-Ions beziehen, sind in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

¹⁾ Nach Abzug des aus Meta- und Pyrophosphats gebildeten Orthophosphats. — ²⁾ Biochem. Journ. 26, 2046 (1932); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 577 (1934).

An dieser Stelle erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. S. Glixelli, dem Leiter des hiesigen Institutes, für die Anregung zur Ausführung der vorstehenden Arbeit sowie für wertvolle Hinweise meinen besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung.

1. Die Bestimmung der Orthophosphorsäure nach der modifizierten Methode von Lohmann und Jendrasik (anfängliches Erwärmen der Lösungen während 10 Minuten bei 25° und darauffolgendes Abkühlen während 5 Minuten) bei der Anwendung der 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfonsäure = Eikonogen oder p-Methylaminophenolsulfat = Photo-Rex als Reduktionsmittel gibt gute Resultate.

2. Meta- und Pyrophosphate geben, in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur, die Molybdänblaureaktion nicht. Ihre Hydrolyse zu Orthophosphat ist unter den Bedingungen der colorimetrischen Bestimmung nicht sehr groß, muß aber bei genauen Bestimmungen berücksichtigt werden. Sie erfolgt schneller bei Pyro- als bei Metaphosphaten.

3. Größere Mengen von Pyrophosphaten können bei der Bestimmung des Orthophosphats große Fehler verursachen. Das Pyrophosphat verbindet sich dabei mit der Molybdänsäure zu einem wahrscheinlich stabileren Komplex als die Orthophosphormolybdänverbindung. Man muß daher immer so viel Ammoniummolybdat hinzugeben, daß es sich im großen Übermaß sowohl in bezug auf die Ortho- als auch auf die Pyrophosphorsäure befindet.

4. Metaphosphate stören sogar in reichlicheren Mengen (über 100 mg P_2O_5 -Meta in 100 ccm Lösung) die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats nicht.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. M. Hartmann.

Gasanalyse. Für die Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen aus Luft oder dergleichen hat sich P. G. T. Petersen¹⁾ ein Gerät folgender Ausführungsform schützen lassen. Das Gasgemisch wird durch einen die Absorptionsflüssigkeit enthaltenden Behälter geleitet, wobei die Zu- und Ableitung des Gases dicht oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche, die erstere in Form von Strahlöffnungen, angeordnet sind.

Einen Gasanalysator zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung von Gasen haben A. M. Dubowitzki und N. I. Krjutschkow²⁾ beschrieben. Einzelheiten in der Originalarbeit.

¹⁾ Schwed. P. 77624; durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1661 (1934). —
²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) Nr. 2, 73 (1932); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2556 (1934).

Die Eignung der Phosphorpipette zur gasanalytischen Sauerstoffabsorption hat H. R. Ambler¹⁾ nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß etwa 0,2% restlicher Sauerstoff im Gas verbleiben, die nachfolgend mit Pyrogallol entfernt werden müssen. Bei Sauerstoff-Wasserstoffgemischen erhöht sich dieser Fehler auf etwa 0,5%, und zwar wird er um so höher, je niedriger die Sauerstoffkonzentration ist. Eine absorptionshemmende Wirkung weist ferner Kohlensäure auf. Bei der Untersuchung von Sauerstoff-Stickoxydulgemischen wird ein Teil des letzteren zersetzt.

Die von M. Nicloux²⁾ vorgeschlagene Ausführungsform der spektroskopischen Bestimmung geringster Kohlenoxydkonzentrationen als Kohlenoxydhämoglobin hat S. Kagan³⁾ für Konzentrationen von 0,02—0,05 mg CO/l in ihrer Anwendungsfähigkeit nachgeprüft. Hierfür zeigte sie sich nicht als brauchbar, da nur weniger als 50% des vorhandenen Kohlenoxyds nachgewiesen werden konnten und sich ferner auch zwischen mehreren Einzelbestimmungen beträchtliche Unterschiede zeigten.

Technisches Kohlenoxyd enthielt als Verunreinigungen nach Untersuchungen von H. R. Ambler und T. C. Sutton⁴⁾ etwa 0,01% CO₂, 0,01% O₂, 0,15% H₂, 0,015% CH₄, 0,43% N₂ und bei frischer Füllung der Stahlflasche 0,0004% Eisenpentacarbonyl, wobei der Gehalt von letzterem bei längerem Stehen stetig ansteigt. Die Bestimmung dieser einzelnen Verunreinigungen wird zweckmäßig wie folgt vorgenommen: Absorption der Kohlensäure in 0,04 n-Kalkwasser und Titration desselben, colorimetrische Bestimmung des Sauerstoffs mit Pyrogallollösung, Bestimmung des Wasserstoff- und Methangehalts nach Absorption des Kohlenoxyds durch Überleiten des Restgases über eine dunkelrot, bezw. hellrot glühende Platinspirale. Für die Carbonylbestimmung wird eine Gasprobe von etwa 10 l durch ein auf 300—400° erhitztes Glasrohr geleitet, worauf der Metallniederschlag in Säure gelöst und das Eisen, bezw. Nickel colorimetrisch bestimmt wird.

Für die Analyse eines trockenen Raffineriegases auf dessen Gehalt an Äthan, Propan und Butan haben J. Happel und D. W. Robertson⁵⁾ ein auf Grund der physikalischen Daten dieser Gase berechnetes Druck-Temperaturdiagramm mitgeteilt. Bedingung hierbei ist jedoch, daß das Ausgangsgas trocken ist und kein Pentan oder höhere Homologen desselben enthält. Die Kohlenwasserstoffe werden nach Trocknung mit flüssiger Luft auskondensiert, worauf man nach Abtrennung des Methans aus einer einfachen Destillation den Gehalt an den einzelnen Kohlenwasserstoffen bestimmen kann. Das neue Diagramm soll gleichzeitig das frühere, von R. Rosen und A. E. Robertson⁶⁾ auf empirischer Grundlage aufgestellte ersetzen. Hinsichtlich weiterer Einzelheiten sei auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen.

¹⁾ Analyst 59, 593 (1934). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 75, 44 (1928). —

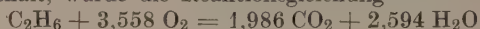
³⁾ Bull. soc. chim. de France [5] 1, 1201 (1934). — ⁴⁾ Analyst 59, 809 (1934). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 323 (1934). — ⁶⁾ Vergl. diese Ztschrft. 90, 146 (1932).

Für die Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe haben H. Tropsch und W. J. Mattox¹⁾ folgende Methode zur Bestimmung von Äthylen, Propen und Buten ausgearbeitet. Von dem getrockneten und von Kohlensäure befreiten Ausgangsgas wird zunächst mittels der Stockschen Waage das spezifische Gewicht festgestellt, darauf werden Propen und Buten in 87%iger Schwefelsäure gelöst und von dem Restgas wird nach Bestimmung der Volumenabnahme nochmals das spezifische Gewicht ermittelt. Daraus läßt sich das mittlere Molekulargewicht des Gemisches von Propen und Buten und damit der Einzelanteil dieser Gase errechnen. Nachfolgend wird der Äthylengehalt des Gases durch Absorption in mit Nickel- und Silbersulfat aktivierter konz. Schwefelsäure ermittelt. Die Bestimmungsgenauigkeit beläuft sich nach den angeführten Beleganalysen auf etwa $\pm 2\%$.

Für die Bestimmung des Benzingerhaltes von Gasen werden nach der Methode von H. Tropsch und W. J. Mattox²⁾ die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe in mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gasfallen bei normalem Druck kondensiert. Durch Druckverminderung destilliert man daraufhin zunächst in dem Kondensat gelösten Stickstoff sowie andere schwer kondensierbare Gase (Methan) ab, worauf im Vakuum bei -105° die Kohlenwasserstoffe mit mehr als vier Kohlenstoffatomen getrennt in einer gekühlten Vorlage kondensiert werden. Dieses Kondensat wird verdampft, bei Beobachtung von Druck und Temperatur das entstehende Volumen festgestellt, nochmals kondensiert und gewogen. Aus diesen Meßergebnissen läßt sich daraufhin das mittlere Molekulargewicht errechnen. Die Genauigkeit dieser Arbeitsweise wird durch zahlreiche Analysen genau bekannter Gemische von Kohlenwasserstoffen belegt.

Die Genauigkeit der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Methan über Kupferoxyd bei $275-300^{\circ}$, bzw. bei Hellrotglut hat S. Mischonsniky³⁾ bestätigt, indem er zeigte, daß die nach dieser Methode aus dem Analysenergebnis errechneten Verbrennungswärmen der Gase mit den im Junkerscalorimeter bestimmten sehr gut übereinstimmen.

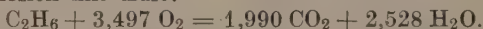
Kritische Untersuchungen über die Genauigkeit der Bestimmung von Äthan nach der Explosionsmethode unter Zumischung von Sauerstoff oder Luft haben J. R. Branham und M. Shepherd⁴⁾ im Bureau of Standards durchgeführt. Dabei zeigte es sich, daß der Reaktionsablauf von der Art des verwendeten Sauerstoffs wesentlich abhängig ist. Für handelsüblichen Sauerstoff, der 0,76% Stickstoff enthält, wurde die Reaktionsgleichung



ermittelt, für reinsten Sauerstoff:



und bei Explosion mit Luft:



¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 404 (1934). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 405 (1934). — ³⁾ Chim. et Ind. 31, Sonder-Nr. 4bis, 258 (1934). — ⁴⁾ Bureau Standards, Journ. Research Paper 13, Nr. 715, 377 (1934).

Die größten Fehler entstehen somit bei der Verbrennung mit Luft, Korrekturen müssen jedoch in jedem Falle angebracht werden.

Für die Bestimmung von Xylol- und Xylol-Toluol-Dampfgemischen in der Raumluft hat A. Luszczak¹⁾ folgendes Verfahren ausgearbeitet. Eine genau ausgemessene Glasflasche von 7—8 l Inhalt wird mit der zu untersuchenden Luft ausgespült und gefüllt. Sodann werden 50—100 *ccm* Alkohol zugegeben. Nach Abschließen der Flasche mit einem mit Alkohol gut gereinigten Korkstopfen schüttelt man diese $\frac{1}{2}$ Stunde lang kräftig und zieht den Alkohol nachfolgend in eine kleine Glasflasche mit Glasstopfen ab. Von dem Alkohol bestimmt man im Ultraviolettlicht unter Anwendung eines Scheibeschens logarithmisch zu 0,1 abgestuften Küvettenatzes je bei 27,2 und 36° Öffnung des rotierenden Sektors das Spektrogramm und erhält somit Abstufungen der logarithmischen Extinktionskoeffizienten von 0,05. Der zwischen 2675 und 2775 Å bestimmte Teil der Extinktionskurve wird graphisch aufgetragen, daraus werden die Werte für 2685, 2716, 2730 und 2745 Å entnommen und die entlogarithmierten Extinktionskoeffizienten gebildet, wobei der erstere Wert durch Abzug von 0,03 korrigiert werden muß.

Die millimolaren Extinktionskonstanten der drei Xylole sowie von Toluol wurden zu folgenden Werten bestimmt:

Millimolare Extinktionskonstante	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol	Toluol
K ₂₆₈₅	0,185	0,257	0,480	0,281
K ₂₇₁₆	0,234	0,234	0,234	0,068
K ₂₇₃₀	0,159	0,288	0,288	0,039
K ₂₇₄₅	0,071	0,200	0,676	0,071

Da die Gesamttextinktion des Gemisches dieser Kohlenwasserstoffe, bezogen auf die Schichtdicke 1 *cm*, sich aus der Summe der Einzelextinktionen zusammensetzt, gelten somit die folgenden Gleichungen:

$$\varepsilon_{2685} = 0,281 \cdot c_t + 0,185 \cdot c_o + 0,257 \cdot c_m + 0,480 \cdot c_p$$

$$\varepsilon_{2716} = 0,234 \cdot (c_o + c_m + c_p) + 0,068 \cdot c_t$$

$$\varepsilon_{2730} = 0,288 \cdot (c_m + c_p) + 0,159 \cdot c_o + 0,039 \cdot c_t$$

$$\varepsilon_{2745} = 0,071 \cdot c_o + 0,200 \cdot c_m + 0,676 \cdot c_p + 0,021 \cdot c_t$$

c_t , c_o , c_m und c_p bedeuten darin jeweils die Konzentrationen an Toluol sowie an den drei isomeren Xylole in Millimolen je Liter alkoholischer Lösung.

Die Auflösung der obigen Gleichungen führt zu folgendem Ergebnis, wobei mit c_x die millimolare Summenkonzentration der Xylole ausgedrückt ist:

$$c_t = 4,45 \cdot \varepsilon_{2685} - 2,59 \cdot \varepsilon_{2716} - 0,42 \cdot \varepsilon_{2730} - 2,02 \cdot \varepsilon_{2745}$$

$$c_x = \frac{\varepsilon_{2716} - 0,068 \cdot c_t}{0,234}$$

¹⁾ Abhandl. Gesamtgebiet der Hygiene Heft. 17, 1 (1935).

$$c_o = 9,54 \cdot \varepsilon_{2716} - 7,75 \cdot \varepsilon_{2730} - 0,348 \cdot c_t$$

$$c_m = 6,06 \cdot \varepsilon_{2716} - 2,1 \cdot \varepsilon_{2745} - 1,27 \cdot c_o - 0,395 \cdot c_t$$

$$c_p = c_x - c_o - c_m.$$

Durch Multiplikation der gefundenen Millimole mit dem Molekulargewicht erhält man sodann die Konzentrationen in *mg je l* Alkohol und unter Berücksichtigung der angewendeten Alkoholmenge und des Flaschenvolumens den Gehalt der Luftprobe an Toluol, o-, m- und p-Xylol. Nach dieser Methode können noch Konzentrationen von 0,5 *mg* Kohlenwasserstoffgemisch je Liter Luft quantitativ bestimmt werden.

Im Anschluß daran hat der gleiche Verfasser¹⁾ versucht, diese Methode zum Nachweis von Leichtbenzindämpfen in der Raumluft zu verwenden. Es zeigte sich hierbei, daß die in handelsüblichem Leichtbenzin enthaltenen aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit mit Benzol-, Toluol- und Xyldämpfen in der Luft die spektrographische Bestimmung der genannten Kohlenwasserstoffdämpfe nicht störend beeinflussen. Ferner wird für die qualitative Feststellung von aliphatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen in der gleichen alkoholischen Lösung, die zur spektrographischen Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffdämpfe in der Luft erhalten wird, folgende Farbreaktion angegeben.

5 *ccm* der alkoholischen Lösung werden tropfenweise zu 30 *ccm* Oleum mit 5% SO_3 -Gehalt zugegeben, das ganze wird kräftig umgeschwenkt und 5 Minuten stehen gelassen. Nunmehr läßt man vorsichtig aus einer Bürette 50 *ccm* Wasser zufließen. Bei Vorhandensein von Benzin im Alkohol erhält man je nach dessen Konzentration eine Hellgelb- bis Rotbraunfärbung der Lösung. Die untere Erfassungsgrenze beträgt etwa 400 *mg* Benzin je Liter Alkohol entsprechend 5 *mg* je Liter Luft.

Im Rahmen kritischer Untersuchungen über die Fehlermöglichkeiten bei der Naphthalinbestimmung in technischen Gasen mit wäßriger Pikrinsäure haben H. Seebaum und W. Oppelt²⁾ folgendes festgestellt. Bereits bei Temperaturen von über $+10^\circ\text{C}$ geht ein Teil des Naphthalindampfes ungebunden durch die Pikrinsäurelösung hindurch. Es ist daher dafür Sorge zu tragen, daß die Absorption im Temperaturgebiet von $+4$ bis $+7^\circ$ durchgeführt wird, da es nur so gelingt, das Naphthalin quantitativ in die Naphthalin-Pikrinsäure-Anlagerungsverbindung überzuführen. Bei Anwendung einer Waschflasche als Absorptionsgefäß wird das Gas mit einer Geschwindigkeit von 50 *l*/Stunde durchgeleitet. Wenn das Ausgangsgas bei Zimmertemperatur nahezu mit Naphthalin gesättigt ist, empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Naphthalinausscheidungen bei der Kühlung in einem ersten Waschgefäß die Auswaschung bei Zimmertemperatur vorzunehmen. Ammoniak enthaltende Gase müssen zuvor mittels verdünnter Schwefelsäure von diesem befreit werden. Zur Anwendung gelangt eine 0,9%ige Pikrinsäurelösung. Nach Beendigung des Versuchs filtriert man die entstandene Molekülverbindung Naphthalin-Pikrinsäure durch einen Jenaer

¹⁾ Abhandl. Gesamtgebiet der Hygiene Heft 17, S. 19 (1935). —

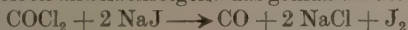
²⁾ Gas- u. Wasserfach 77, 280 (1934).

Glasfiliertiegel und wäscht mit dem Filtrat die Waschflasche nach. Daraufhin saugt man die in dem Filter noch anhaftende Pikrinsäure möglichst scharf ab, zersetzt die Molekülverbindung mit heißem Wasser und titriert die nunmehr freigewordene Pikrinsäure mit 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator bis zur eben auftretenden Rotfärbung. Bei der Titration ist eine Vergleichslösung von Pikrinsäure unter Verwendung einer weißen Unterlage zu beobachten, um den Farbumschlag möglichst genau erkennen zu können. Zum Ausgleich für die dem Glasfiliertiegel anhaftende Pikrinsäure werden von dem gefundenen Titrationswert 0,3 *ccm* in Abzug gebracht. 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge entspricht 0,0128 *g* Naphthalin, die Errechnung des Naphthalingehaltes erfolgt auf *g*/100 *ccm*.

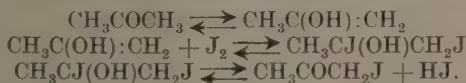
Um die Einhaltung einer Temperatur von 4–7° möglichst lange zu gewährleisten, haben W. Zwieg und F. Kossendey¹⁾ die Anwendung zweier Waschflaschen besonderer Art²⁾ empfohlen. Diese bestehen aus Dewargefäßen, in die je eine Waschflasche mittels eines Stopfens eingesetzt ist. Zwei derartige Flaschen werden hintereinandergeschaltet und in einen Holzkasten eingesetzt. In diesen Waschflaschen bleibt die Temperatur mehrere Tage lang ohne Aufsicht innerhalb der geforderten Grenzen. Das Gerät eignet sich auch zur exakten Bestimmung des Naphthalingehaltes von Kraftstoffen, indem eine abgewogene Menge derselben verdampft wird und die Dämpfe durch die Waschflaschen geleitet werden, sowie zum indirekten Nachweis geringer Mengen Teeröle in Bitumenpräparaten.

In Abweichung von der Arbeit von Seebaum und Oppelt wird ferner die Verwendung einer bei 0° gesättigten und bei der gleichen Temperatur filtrierten Pikrinsäurelösung von 0,70% vorgeschlagen.

Die Möglichkeit einer jodometrischen Titration von Phosgen hat M. P. Matuszak³⁾ nachgeprüft. Diese Methode beruht in ihrer bisherigen Form darauf, das gasförmige Phosgen bei Abwesenheit saurer Gase in einer 2%igen Lösung von Natriumjodid in wasserfreiem Aceton zu absorbieren und nachfolgend das gemäß der Reaktionsgleichung:



freigewordene Jod mit einer 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Gelbfärbung zu titrieren. Zunächst wird bei dieser Vorschrift⁴⁾ das Natriumjodid durch das nicht hygroskopische Kaliumjodid ersetzt. Zu fehlerhaften Ergebnissen führt diese Methode ferner dadurch, daß bereits bei geringen Feuchtigkeitsmengen eine Hydrolyse von Phosgen unter Bildung von Salzsäure eintritt, die daraufhin katalytisch eine Jodierung von Aceton durch freigewordenes Jod zu Jodaceton beschleunigt:



¹⁾ Gas- u. Wasserfach 78, 101 (1935). — ²⁾ Hersteller: Fa. L. Hormuth, Inh. W. Vetter, Heidelberg, Hauptstraße 25. — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 457 (1934). — ⁴⁾ J. C. Olsen, G. E. Ferguson, W. J. Sabetta und L. Schefflan, vergl. diese Ztschrift. 87, 371 (1932).

Dieser Fehler, der zu geringe Versuchswerte verursacht, läßt sich durch folgende Abänderung der Methode ausschließen, bei der sowohl das freie Jod als auch das als Jodwasserstoff und Jodaceton gebundene erfaßt wird.

Der Phosgen enthaltende von sauren Gasen befreite Gasstrom wird durch eine gesättigte Lösung von Kaliumjodid in Aceton (1,9%ig) durchgeleitet, zu der Lösung überschüssiges Jodat und ein abgemessener Überschuß an 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung zugegeben. Die Acetonkonzentration der Lösung soll weniger als 50% betragen. Nach zumindest $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen gibt man zu der Lösung einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert mit einer 0,01 n-Jodlösung den Thiosulfatüberschuß zurück.

Die meisten der zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Wasserdampfgehaltes von Gasen versagen bei Ermittlung sehr geringer Wassergehalte von weniger als 0,1 mg/l. Die Verfahren der Absorption des Wasserdampfes mit hygroskopischen Substanzen sind wohl noch für kleine Konzentrationen brauchbar; nachteilig ist hierbei jedoch, daß die geringe Gewichtserhöhung und die begrenzte Gasgeschwindigkeit sehr lange Versuchszeiten erfordern.

Eine wesentlich bessere Methode hat nunmehr H. Kahle¹⁾ angegeben. Diese beruht auf der Kondensation des Wasserdampfes aus einer gegebenen Menge des zu untersuchenden Gases in einem tiefgeköhlten Rohr mit nachfolgender Bestimmung der ausgeschiedenen Wassermenge durch Messung des Volumens, das das Wasser nach Verdampfung bei 100° einnimmt. Der Übergang von Absorption zu Kondensation ermöglicht ferner erheblich größere Gasgeschwindigkeiten und damit kürzere Versuchsduer.

Die hierfür erforderliche Apparatur ist in Abb. 46 (S. 435) schematisch wiedergegeben. Das Ausfriergefäß besteht aus einer Reihe von etwa 15 mm weiten Glasröhren, die durch Capillaren miteinander verbunden sind. Das capillare Ein- und Austrittsrohr des Ausfriergefäßes ist ferner durch einen Stopfen geführt, der mit einem offenen Rohr für die Dampfleitung versehen ist und auf ein Siedegefäß aufgesetzt werden kann, wobei die Capillarröhne 1 und 2 dieses Gefäßes sich außerhalb des Bades befinden. Die Meßbürette besitzt eine von der üblichen etwas abweichende Ausführungsform, sie besteht aus einem Meßrohr 5, einem Niveauröhr 6 und einem Wassermantel 7, das Meßrohr steht mit dem Niveauröhr in Verbindung, mit letzterem ist ferner über den Hahn 8 die Atmosphäre verbunden. Der Hahn 4 ermöglicht eine bequeme Einstellung des Niveaus bei in Ruhe befindlichem Niveaugefäß.

Zur Feststellung des Eichwertes des Geräts wird vor der Ausführung einer Messung die Volumenzunahme des trockenen Luftinhalts des Ausfriergefäßes bestimmt, wenn diese von Zimmertemperatur bis auf die Siedetemperatur des Wassers erwärmt wird. Dieser Eichwert darf für spätere Messungen jeweils nur dann wieder verwendet werden, wenn der

¹⁾ Chem. Fabrik 7, 364 (1934).

Barometerstand und die Badtemperatur die gleichen Werte aufweisen wie bei der Eichung selbst, anderenfalls ist diese unter den neuen Bedingungen zu wiederholen. Das durch einen trockenen Luftstrom sorgfältig von Feuchtigkeit befreite Ausfriergefäß wird im Wasserbad über den Hahn 2 mit der Meßbürette verbunden. Die Menisken der Sperrflüssigkeit in Rohr 5 und 6 werden auf die Nullmarke eingestellt. Daraufhin bringt man das Ausfriergefäß in das Siedegefäß und mißt nach einigen Minuten die Volumenzunahme, wobei durch Öffnen des Hahnes 4 der tiefgestellten Niveauflasche die Flüssigkeitshöhen in den Rohren 5 und 6 zur Deckung gebracht werden.

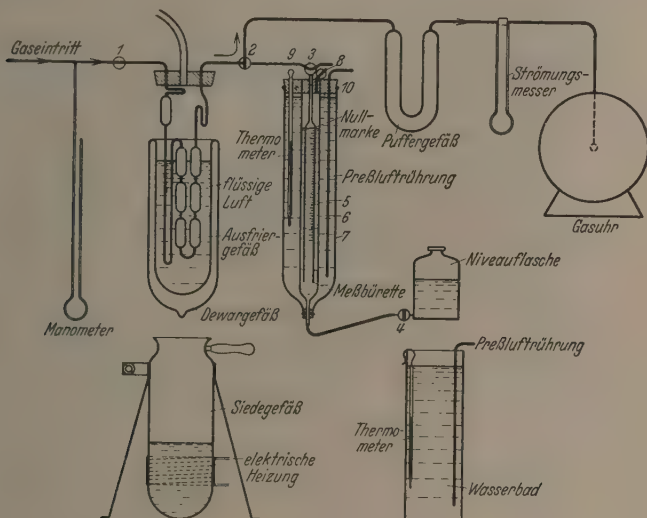


Abb. 46.

Eine Wiederholung dieser Bestimmung ist nicht möglich, da das in das Ausfriergefäß zurücktretende Gas sich nunmehr in der Bürette mit Feuchtigkeit aufgesättigt und infolgedessen sein Volumen vergrößert hat.

Zu Beginn der Bestimmung wird der Hahn 1 zunächst geschlossen und das Ausfriergefäß in flüssige Luft eingetaucht. Dabei werden selbst die geringsten Wasserdampfgehalte praktisch restlos ausgeschieden; bei höheren Wasserdampfkonzentrationen genügen statt flüssiger Luft auch andere kalte Bäder wie Kohlensäure-Spiritus- oder Kochsalz-Eisgemische. In den letzteren Fällen müssen die bei den Ausfriertemperaturen verbleibenden Resttensionen dann den gefundenen Wassergehalten jedoch zugezählt werden.

Nach Öffnen von Hahn 1 wird dann das zu untersuchende Gas mit einer Geschwindigkeit von 50 l/Stunde durch das Ausfriergefäß, Puffergefäß, den Strömungsmesser und die Gasuhr geleitet. Nach Kondensation

einer genügenden Menge Wasserdampf schließt man den Eingangshahn, stellt über Hahn 2 und 3 die Verbindung mit der Atmosphäre her und erwärmt das Ausfriergefäß auf die Temperatur des Wasserbades. Die ausgefrorene Feuchtigkeit läuft nach dem Auftauen zusammen. Nach Temperaturengleich wird das Ausfriergefäß über die Hähne 2 und 3 mit der Meßbürette verbunden und nach Einstellung des Wasserniveaus auf die Nullmarke im Wasserdampfbad erhitzt. Durch die Verdampfung des Wassers wird eine äquivalente Luftmenge in die Meßbürette gedrückt, wobei die Einstellung des Meniskus im Meßrohr nach etwa 2 Minuten konstant ist.

Durch Abzug des Eichwertes von dem verdrängten Luftvolumen erhält man das durch den entwickelten Wasserdampf verdrängte Gasvolumen, gemessen bei Zimmertemperatur und dem jeweiligen Luftdruck.

Eine Prüfung der Methode ergab, daß mit dieser noch Wasserdampf-Partialdrucke von weniger als 0,01 mm Quecksilbersäule mit genügender Genauigkeit gemessen werden können.

Die untere Empfindlichkeitsgrenze liegt erst in der Größenordnung der Wasserdampftension bei der Temperatur der flüssigen Luft, die obere Meßgrenze hängt von der Umgebungstemperatur ab, die bei größeren Wasserdampfgehalten so hoch sein muß, daß nicht schon in den Zuleitungen Wasserausscheidungen eintreten können.

Die Methode eignet sich ferner auch zur Bestimmung anderer leicht kondensierbarer Gase, wie von Kohlendioxyd oder Acetylen. Sollen Dämpfe bestimmt werden, deren Siedepunkt oberhalb 100° liegt, ist ein entsprechend höher siedendes Dampfbad zu verwenden. Ferner ist diese Methode auch für die Bestimmung von Wasserstoff- und Sauerstoffspuren verwendbar. In diesem Fall wird das durch Ausfrieren in flüssiger Luft von seinem Wasserdampfgehalt befreite Gas über einen erhitzten Kupferoxydasbest geleitet und das gebildete Verbrennungswasser in der oben geschilderten Weise bestimmt. Für die Sauerstoffbestimmung in Gasen muß hierbei über einem Platinkontakt von Sauerstoff befreiter Wasserstoff zugesetzt werden.

Im einzelnen werden in der Originalarbeit ferner noch eine Reihe von Beleganalysen für ein Konzentrationsgebiet des Wasserdampfes von 4,5 bis herab zu 0,005 mm Quecksilbersäule angeführt.

Über die Bestimmung von in der Atmosphäre enthaltenem Schwefeldioxyd mittels Bleisuperoxyds haben kürzlich B. H. Wilsdon und F. J. Mc Connell¹⁾ berichtet. Hierbei findet eine Absorption des Schwefeldioxyds unter Bildung von Bleisulfat statt, wobei die Absorptionsgeschwindigkeit bis zu einer hohen Anreicherung der Schwefeldioxydkonzentration in der Luft direkt proportional ist. Das Superoxyd wird zweckmäßig mit einer 1%igen Lösung von Traganth zu einer Paste geknetet, die sich gut formen läßt, ohne daß sich die Porosität der Masse verringert. Bei Anwendung von Bleisuperoxydcylindern ist für langsame Luftströmungsgeschwindigkeiten die Absorptionsgeschwin-

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 53, 385 T (1934).

digkeit umgekehrt proportional der vierten Wurzel der Luftgeschwindigkeit. Ferner wird die Absorptionsgeschwindigkeit durch die Lufttemperatur beeinflusst. Einzelheiten über die Bedeutung dieser Faktoren auf die Versuchsergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Ein von E. K. Gerling¹⁾ beschriebenes Gerät zur Bestimmung von Helium und Argon in natürlichen Gasen ohne Anwendung des Tiefkühlverfahrens beruht auf der Bestimmung der Widerstandsänderungen eines dünnen Nickeldrahtes, da diese von der Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases abhängig sind. Nach Eichung der Widerstandsänderungen des Drahtes unter dem Einfluß einer Reihe von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung läßt sich aus der Größe des Galvanometerausschlages der Gehalt eines Gases an Edelgasen direkt ermitteln. Da für die Widerstandsmessung ein Gasdruck von mindestens 40 mm Q.-S. notwendig ist, sind ziemliche Gasmengen zur Durchführung einer Analyse erforderlich.

Die exakte Analyse der Auspuffgase eines Verbrennungsmotors ermöglicht nach einer Arbeit von A. Grebel²⁾ die Feststellung des Sättigungsgrades der Ausgangsluft mit Brennstoffdampf und eine Überwachung des Verbrennungsablaufs bei der Zündung. Dieser Weg ist daher auch bei der Nachprüfung einer Vergaser-einstellung anzuwenden. Zahlreiche Analysenbeispiele in der Originalarbeit.

Ein Gasabsorptionsgerät für geringe Mengen an Absorptionsflüssigkeit nach J. A. Shaw³⁾ ist nebenstehend abgebildet. Es besteht aus einer mit Glaskugeln gefüllten Kolonne, in der die Absorptionsflüssigkeit in einem geschlossenen Kreislauf über die Kugeln geleitet wird, wobei der zu waschende Gasstrom den hierfür erforderlichen Flüssigkeitsumlauf selbst bewirkt. Das Gas tritt links durch ein Glasrohr¹ von 6 mm in die Kolonne ein, in der sich unter dem Flüssigkeitsspiegel ein Rohrabzweig A mit einer feinen Bohrung von 0,5 mm befindet. Durch diese tritt die Waschflüssigkeit in das mittlere Rohr über, wird durch den Gasstrom nach oben befördert, über das Kugelbett K verteilt und fließt langsam wieder in den Unterteil des Gefäßes zurück. Die Menge an Absorptionsflüssigkeit wird vornehmlich durch die Höhe und lichte Weite des mittleren Glasrohres bestimmt, die so eingerichtet werden sollen, daß das Kugelbett nicht überflutet, sondern nur übersprüht wird. Der Druck-

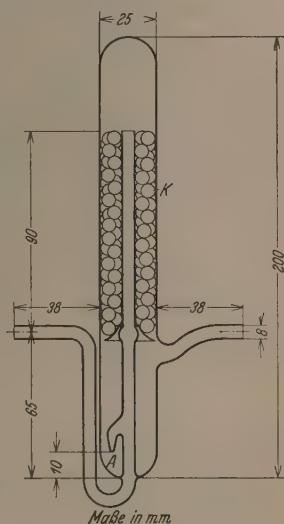


Abb. 47.

¹⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 6, 1153 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1959 (1934). — ²⁾ Chaleur et Ind. 13, 661 (1932). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 479 (1934).

abfall innerhalb des Gerätes wurde bei einem Gasdurchgang von 30 bis 45 l/Stunde zu weniger als 13 mm bestimmt, wobei weniger als 5 cm Absorptionsflüssigkeit ausreichend sind.

Zum Auswaschen geringer Gasmengen hat J. L. Tremblay¹⁾ ein schwach gebogenes, nur sehr wenig geneigtes Glasrohr von 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser verwendet. In dieser Anordnung bleiben die einzelnen Gasblasen mit der Absorptionsflüssigkeit sehr lange in Berührung.

H. Brückner.

Reagenzien für die qualitative und quantitative Analyse. Bei der qualitativen Untersuchung von Mineralien im Schmelzfluß verwendet J. Versluys²⁾ Borsäure, die gegenüber dem allgemein benutzten Borax verschiedene Vorteile hat. Bei Verwendung von Borsäure lassen sich z. B. die Alkalien ohne weiteres an der Flammenfärbung erkennen. Eine Reihe anderer Körper, wie Calciumoxyd, Bariumoxyd usw. scheiden sich als unlösliche Verbindungen in der Schmelze aus und können nach Entfernung des Schmelzmittels durch Herauslösen mit heißem Wasser erfaßt werden, während diese Verbindungen bei der Schmelze mit Borax gelöst werden. Setzt man nebenher noch die Prüfung mit der Phosphorsalzperle an, wobei sich die Kieselsäure als Skelett ausscheidet, so gelangt man auf raschestem Wege zu einer ziemlich genauen Kenntnis des untersuchten Minerals.

Bei der Verwendung von Borax zur qualitativen Analyse schlägt E. W. Blank³⁾ vor, 1–2 g Borax auf dem Boden eines Porzellantiegels zum Schmelzen zu bringen, und dann erst die Substanz zuzugeben und von neuem zu schmelzen. Bei dieser Arbeitsweise sind schwache Färbungen viel leichter zu erkennen als bisher, außerdem lassen sich verschiedene Bestandteile leicht erkennen, wenn zwischen den einzelnen Körperteilchen genügend Raum vorhanden ist. Reduzierende Schmelzen führt der Verfasser im Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom aus, die Reduktion ist innerhalb 10 Minuten beendet.

Die Verwendung von Benzidinkomplexen in der quantitativen Analyse, über die sich J. Barceló⁴⁾ in einer ersten Mitteilung äußerte, wird von dem Verfasser⁵⁾ in einer ausführlicheren Arbeit besprochen. Es handelt sich um die Verbindungen von Benzidin (Bzd) mit Quecksilber, Zink, Cadmium und Silber.

Die Fällungsversuche mit Benzidin führte der Verfasser zur Vermeidung von Adsorption unter mechanischem Rühren aus. Hg^{++} bildet mit Benzidin außer dem bereits bekannten Komplex $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, Bzd noch eine weitere Verbindung von der Formel $[\text{HgBzd}](\text{CN})_2$, die in Wasser und Alkohol etwas löslich ist. Die erste Verbindung $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, Bzd

¹⁾ Canad. Chem. Metallurgy 18, 73, 79 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1652 (1934). — ²⁾ Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 37, 407 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3531 (1934). — ³⁾ Journ. chem. Education 11, 581 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3796 (1934). — ⁴⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. 31, 852 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1620 (1934). — ⁵⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. 32, 91 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1960 (1934).

läßt sich wegen der schwachen Löslichkeit zur quantitativen volumetrischen Bestimmung des Hg^{++} nicht verwerten. Ebenso wie HgII -chlorid bildet auch PdCl_2 analoge Verbindungen mit Benzidin, die aber auch nicht quantitativ verwertbar sind. Dagegen kann Kupfer durch Fällung mit Benzidin als $[\text{CuBzd}]\text{Cl}_2$ gravimetrisch bestimmt werden, während die volumetrische Bestimmung durch Lösen der Fällung in Salzsäure, Abscheidung mit Natriumsulfat und Bestimmung als Benzidinsulfat nicht ausführbar ist, weil der Kupferkomplex anscheinend in Salzsäure nicht vollständig löslich ist. Kupferacetat und Kupfernitrat werden von alkoholischer Benzidinlösung nicht quantitativ gefällt und bei der Fällung von Kupfersulfat werden infolge von Adsorption schwankende Werte erhalten. Cadmium läßt sich als $[\text{CdBzd}]\text{SO}_4$ gravimetrisch, aber nicht volumetrisch bestimmen, ebenso wie Zink. Der Silberkomplex ist zur quantitativen Analyse nicht verwertbar, die Werte fallen zu niedrig aus, im Filtrat läßt sich das darin noch enthaltene Silber aber nicht nachweisen. Die Benzidinkomplexe von Gold, Platin und Blei eignen sich ebenfalls nicht für die quantitative Bestimmung, beim Blei auch nicht die Verbindung $[\text{PbBzd}]\text{J}_2$. Wenn Cu^{++} und Hg^{++} als Chloride in neutraler Lösung vorliegen, kann eine Trennung erfolgen durch Ansäuern mit Essigsäure, Fällung von Hg^{++} als $[\text{HgBzd}]\text{Cl}_2$, Abfiltrieren derselben und Entfernen des Benzidins mit Schwefelsäure. Im Filtrat von Benzidinsulfat kann das Kupfer durch Fällung mit Natriumcarbonat abgeschieden und als Oxyd gewogen oder nach dem Eindampfen zur Trockne elektrolytisch bestimmt werden.

W. M. Hartmann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Alkalien. Für die serienweise Bestimmung des Kaliums (das Untersuchungsmaterial ist nicht näher angeführt, es dürfte aber Pflanzenmaterial gemeint sein) nach der Kobaltnitritmethode geben A. J. Lewitzki und A. A. Lessjukowa¹⁾ folgende Anweisung:

1–2 g gepulverte Substanz werden in einem 30–50 ccm fassenden Porzellantiegel vorsichtig verascht, kaliumreiche Proben befeuchtet man vorher mit 1–2 ccm 3%iger Calciumacetatlösung. Die Asche erwärmt man mit 10 ccm 20%iger ammonfreier Salzsäure und dampft zur Trockne. Den Abdampfrückstand befeuchtet man mit 1 ccm Salzsäure an, spült in ein 100 ccm Meßkölbchen über, übersättigt mit Kalkmilch, füllt zur Marke auf, schüttelt um und filtriert durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrat werden Anteile von 10–20 ccm, entsprechend 5–10 mg K_2O in 100 ccm Bechergläsern zur Trockne verdampft. Gleichzeitig dampft man ebenso starke Teile einer 1 g K_2O -Lösung vom Kaliumchlorid, die im Liter eine 1 g K_2O entsprechende Menge Kaliumchlorid enthält, ein, und löst den

¹⁾ Chemisat. socialist. Agric. (russ.) Nr. 2, S. 57 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3993 (1934).

Abdampfrückstand nach dem Erkalten in 5 *ccm* Wasser, wozu man je 5 *ccm* Kobaltnitritreagens gibt. Die Bechergläser läßt man darauf 1–2 Tage im Dunkeln stehen. Die Niederschläge filtriert man dann unter schwachem Saugen auf Goochtiiegel ab und wäscht sie zuerst mit halbgesättigter Natriumchloridlösung aus, bis das Filtrat farblos abläuft und dann etwas mit Wasser von unter 10° C. Die Tiegel mit den Niederschlägen gibt man jetzt in Bechergläser, die mit 200 *ccm* siedendem, ammonfreiem Wasser und 30–50 *ccm* Permanganatlösung beschickt sind, setzt auf ein Wasserbad, gibt nach 2–3 Minuten 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu und läßt 15 Minuten auf dem Wasserbad einwirken. Nach Zusatz von 20–30 *ccm* 0,2 n-Oxalsäurelösung titriert man schließlich den Oxalatüberschuß mit Permanganat wieder zurück. Durch Anstellung einiger Blindversuche mit den verwendeten Reagenzien und mit Asbest beschickten Goochtiegeln überzeugt man sich durch direkte Titration der Oxalsäure von der Reinheit des Wassers, des Asbestes und der Schwefelsäure.

Für den Nachweis von Natrium nach der Uranylmethode verwenden T. C. Chang und Chao-Lun Tseng²⁾ eine essigsäure Manganüranylacetatlösung.

Man löst 70 *g* Uranylacetat und 350 *g* Manganacetat in 60 *ccm* Eisessig, verdünnt auf 1 l, kühlt ab, versetzt mit 30 *ccm* Alkohol und filtriert nach einigen Stunden. Mit 3 *ccm* von diesem Reagens kann man nach ½ Stunde noch 0,02 *mg* Na in ½ *ccm* Lösung erkennen. Alkalische Erden, Magnesium, Kalium und Kieselsäure stören wenig oder gar nicht.

W. M. Hartmann.

3wertige Metalle. Zur Bestimmung des Aluminiumoxyds in Aluminium und Leichtmetall-Legierungen werden von N. I. Matwejew³⁾ Richtlinien für die analytische Ausführung und für die Behebung der auftretenden Schwierigkeiten, sowie die Ergebnisse seiner Versuche mitgeteilt. Die trockene Methode beruht auf dem Erwärmen der Probe im Salzsäurestrom und die nasse Methode zur Trennung der Metalle von Aluminium- und Siliciumoxyd auf der Behandlung der Probe mit Kupferchlorid. Die nasse Methode kann auch als Schnellmethode ausgeführt werden, wenn bei Leichtmetall-Legierungen für die Kupferbestimmung eine besondere Probe eingewogen wird.

Mit Hexamethylentetramin können Aluminium-, EisenIII- und ChromIII-Ionen nach L. Lehrman und E. A. Kabat⁴⁾ in reinem Zustande ausgefällt werden. Auf Zusatz von (CH₂)₆N₄ zu der heißen Lösung von 1 *g* der Chloride von Al, Fe III und Cr III in 100 *ccm* Wasser fallen diese Körper sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Ammonsalzen als reine Hydroxyde aus. Die erhaltenen Hydroxyde können von (CH₂)₆N₄ befreit werden, wenn man sie etwa 2 Wochen dialysiert, bis ein dickes Gel zurückbleibt, das mit Wasser aufgerührt und nochmals eine Woche lang dialysiert wird.

W. M. Hartmann.

¹⁾ Scient. Quart. nat. Univ. Peking 4, 185 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1959 (1934). — ²⁾ Leichtmetalle (russ.) Nr. 5, 39 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3797 (1934). — ³⁾ Journ. chem. Education 11, 374 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2558 (1934).

.. **Nickel und Kupfer.** Bei der Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim störte bisher das Kupfer und es mußte deshalb vorher entfernt werden. J. Ranedo¹⁾ hat gefunden, daß der störende Einfluß des Kupfers behoben wird, wenn vor der Fällung mit Dimethylglyoxim eine 10%ige Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zugesetzt wird, bis die Farbe der Lösung hellgelb wird. Wenn Nickel in Kupfernicketlegierungen bestimmt werden soll, löst man die Probe zunächst in konz. Salpetersäure, verdünnt, sättigt die Mineralsäure mit Natriumacetatlösung ab, gibt die angegebene Menge $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung zu und dann die nötige Menge Dimethylglyoxim. Wenn man in Siedehitze oder in heißer ammoniakalischer Lösung fällt, so übersteigt der dabei entstehende Fehler nicht 1%.

Für die schnelle Bestimmung von Nickel und Chlor in Nickelplattierlösungen gibt W. R. Meyer²⁾ eine für die Zwecke der Ermittlung der Badkonzentration geeignete, rasch ausführbare Form des Kaliumcyanidverfahrens von Th. Moore³⁾ zur Bestimmung des Nickels an. Das Chlor-Ion wird in bekannter Weise mit Silbernitrat und Natriumchromat als Indikator titriert.

Bei der Bestimmung des Kupfers mit Natrium-diäthylthiocarbamat nach Th. Callan und J. A. R. Henderson⁴⁾ treten störende Trübungen oder Niederschläge auf, die man nach H. W. Moseley, A. G. Rohwer und Margaret C. Moore⁵⁾ bei Verwendung eines Schutzkolloides, wie Traganthgummi oder Gelatine verhindern kann. An geeigneten Mengenverhältnissen zur Erreichung eines günstigen Ergebnisses wird angegeben: 1–2 *ccm* Kupferlösung, 1 *ccm* frisch filtrierte Gelatine- oder Gummilösung, 1–2 *ccm* kupferfreies Wasser und 0,6 *ccm* 0,1%ige Carbamatlösung. Das somit etwa 4,6 *ccm* betragende Gesamtvolumen reicht aus für die Bestimmung im Mikrocolorimeter oder Blockkomparator. Man arbeitet am besten mit einer Vergleichsreihe mit einem Kupfergehalt zwischen 0,01–0,04 *mg* Cu, bei der die Fehler 0–0,6 γ betragen. Durch einen Vorversuch ermittelt man ungefähr die Kupferkonzentration, bzw. die nötige Verdünnung, damit die Konzentration der zu untersuchenden Lösung in den günstigen Meßbereich fällt.

Nach einer neuen potentiometrischen Methode zur quantitativen Schnellbestimmung des Kupfers in Legierungen fällt man nach H. B. Hope und Madeline Ross⁶⁾ das Kupfer als Kupfer I-rhodanid und bestimmt den Rhodanüberschuß durch Titration mit Kaliumjodat. Der letztere Vorgang, der sich nach der Gleichung $4 \text{ CNS}' + 6 \text{ JO}_3' + 6 \text{ Cl}' + 8 \text{ H}' = 4 \text{ SO}_4'' + 6 \text{ JCl} + 4 \text{ HCN} + 2 \text{ H}_2\text{O}$ abspielt ergibt quantitative Ergebnisse, wenn das Rhodanid gegen Jodat und gegen reines Kupfer eingestellt wird. Der Kupfer I-rhodanidniederschlag wird beim Kochen körnig. Da er aber in heißem Wasser ziemlich

¹⁾ An. Soc. Españ. Fis. Quim. **32**, 611 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3411 (1934). — ²⁾ Metal. Ind. New-York **32**, 306 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3411 (1934). — ³⁾ Vergl. diese Ztschrft. **48**, 778 (1909); **61** 457 (1922). — ⁴⁾ Vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — ⁵⁾ Science **79**, 507 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2255 (1934). — ⁶⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 316 (1934).

löslich ist, muß man die Lösung vor der Filtration abkühlen und die Fällung sowohl bei der Analyse als auch bei der Stellung mit einer begrenzten, gleichen Menge Wassers, etwa 40 *ccm*, auswaschen. Störend bei der Analyse wirkt jeder durch Rhodanid fällbare Körper. Blei entfernt man als Sulfat, Zinn wird als Metazinnsäure abfiltriert, Nickel, Zink und geringe Menge von Eisen beeinträchtigen die Titration nicht, so daß sich die Methode besonders für die Analyse von Neusilber und dergl. eignet.

Als Elektrode wurde eine gegen eine gesättigte Kalomelelektrode geeichte Platinspirale verwendet, die nach öfterem Gebrauch durch Erhitzen auf Weißglut in einer Alkoholflamme wieder sensitiviert werden mußte. Als Apparatur diente der Kellysche Titrationsapparat in Verbindung mit einem Potentiometer Type K von Leeds und Northrup. Bei der Titration ist eine Salzsäurekonzentration von 40–50% erforderlich. Bei einer geringeren Acidität ist die Reaktion unvollständig, anscheinend infolge von Hydrolyse des Jodmonochlorids. Bei der elektrometrischen Titration ist ein scharf begrenzter Potentialsprung von 200–350 *mv* zu verzeichnen, außerdem tritt bei der Titration kurz vor dem Ende eine ausgeprägte Farbenänderung der Lösung ein, die aber doch nicht so scharf ist, um darauf eine reine maßanalytische Titration aufzubauen. Das Ende der Titration ist durch Zusatz eines Tropfens der Kaliumjodatlösung zu erkennen.

Bei der praktischen Ausführung der vorgeschlagenen Kupferbestimmung löst man einen 0,1–0,2 *g* Cu enthaltenden Teil der Probe in einem 150 *ccm* Erlenmeyerkolben mit 3–4 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und erhitzt zuletzt gelinde, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten. Nach Zusatz von 3 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) wird unter dauerndem Schwenken des Kölbchens weiter erhitzt bis 3 Minuten nach dem ersten Auftreten von Schwefelsäuredämpfen. Darauf kühlt man ab, verdünnt mit Wasser auf etwa 15 *ccm*, setzt konz. Ammoniak in geringem Überschuß (bis tief blau) und anschließend 10 *ccm* gesättigte Lösung von Schwefeldioxyd zu. Aus einer Bürette läßt man jetzt eine abgemessene Menge Kaliumrhodanidlösung in sicherem Überschuß zufließen (für 0,1 *g* Cu genügen etwa 32 *ccm* 0,05 *m*-KCNS-Lösung, wobei etwa 13 *ccm* 0,02 *m*-KJO₃-Lösung beim Zurücktitrieren verbraucht werden) und erhitzt unter dauerndem Schwenken über freier Flamme, bis das überschüssige Schwefeldioxyd vollständig ausgetrieben ist. Bei diesem Erhitzen muß, besonders wenn mehr als 0,1 *g* Cu zugegen ist, dauernd so geschwenkt werden, daß der körnig werdende Niederschlag in der Flüssigkeit suspendiert bleibt, anderenfalls tritt heftiges, mit Verlust verknüpftcs Stoßen ein. Nach Austreibung des Schwefeldioxyds kühlt man auf Zimmertemperatur ab, filtriert durch einen Goochtiigel über eine Asbestschicht von mittlerer Dicke und wäscht zweimal mit je 20 *ccm* kaltem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser gießt man in ein passendes Becherglas über und spült die Saugflasche zweimal mit je 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) nach. Darauf verdünnt man auf etwa 250 *ccm* mit Wasser und läßt aus einer Bürette unter potentiometrischer Überwachung Kaliumjodatlösung ziemlich rasch zufließen, bis die anfangs

bräunlichgelb werdende Flüssigkeit einen grünlichen Farbton annimmt, dann titriert man tropfenweise bis zum Auftreten des Potentialsprungs zu Ende. Die Ablesungen müssen sofort nach jedesmaligem Zusatz von Kaliumjodat erfolgen und die Flüssigkeit muß während der ganzen Titration durch Rührung in Bewegung gehalten werden.

Bei der Titerstellung nimmt man 5 *ccm* Kaliumrhodanidlösung, gibt 50 *ccm* konz. Salzsäure zu, verdünnt auf 100 *ccm* und titriert wie bei der Kupferbestimmung mit Kaliumjodat. Dann wägt man ein Muster einer Legierung mit genau bekanntem Kupfergehalt oder reines Kupfer ein und verfährt damit zur Titerstellung der Rhodanidlösung wie bei der Analyse angegeben.

Bei den Beleganalysen, bei denen 0,07–0,17 g Cu zugegen waren, traten Differenzen von – 0,22 bis + 0,4 mg Kupfer auf.

W. M. Hartmann.

Zur volumetrischen Bestimmung des Bleis in Lösungen von basischem Bleiacetat benutzen M. Dominikiewicz und M. Kijewska¹⁾ eine Lösung von 7,365 g Kaliumbichromat in 100 *ccm* Wasser, die mit verdünntem Ammoniak bis zum Farbumschlag auf Gelb versetzt und zu 1 l verdünnt wird. Als Indikator dient eine Lösung von 0,5 g Benzidin in 25 *ccm* Alkohol und 5 *ccm* Essigsäure. Zur Einstellung verwenden sie 10 *ccm* einer Lösung von 18,9661 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Liter, die sie zuerst mit 9 *ccm* und dann tropfenweise mit der Chromatlösung versetzen, bis der Endpunkt durch Tüpfeln erreicht ist. Man bringt zu diesem Zweck einen Tropfen der Titrationslösung auf Filtrierpapier und befeuchtet den nassen Fleck mit der Benzidinlösung. Das Ende der Titration wird durch das Entstehen eines grünlich blauen Flecks angezeigt. Für die Bestimmung des Bleis in Liquor Plumbi acetici werden 5–6 Tropfen davon aus der Schusterschen Tropfflasche in einem 100 *ccm*-Meßkolben mit 1–2 *ccm* Essigsäure angesäuert und auf 100 *ccm* verdünnt. 10–20 *ccm* dieser Lösung werden dann noch auf 40–50 *ccm* verdünnt und wie oben titriert.

W. Schubin²⁾ gibt als günstigste Bedingungen für eine genaue schnellelektroanalytische Bestimmung geringer Bleimengen in Kupfer und Kupferzinklegierungen an: Einen Säuregehalt von nicht mehr als 3–5 *ccm* Salpetersäure (D 1,40) auf 150–200 *ccm* des Elektrolyten und einen Kupfergehalt, der 10–20 g in 150 *ccm* nicht übersteigen soll. Am besten elektrolysiert man den lebhaft zu bewegenden Elektrolyten bei 20–50° C und 1,2–1,5 Amp. Bei Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es bei einem Bleigehalt von 0,05% Werte auf $\pm 0,003\%$ genau zu erzielen.

Für die elektroanalytische Bestimmung des Bleis in Zink gelten nach M. I. Schubin³⁾ dieselben Versuchsbedingungen wie im vorigen Bericht, außer daß der Elektrolyt nicht mehr als 1 g Kupfer

¹⁾ Sprawozd. Prac. dzialu Chem. państwowego Zakładu Hig. Nr. 2 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2716 (1934). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) Nr. 2, 28 (1932); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2716 (1934). —

³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) Nr. 3, 25 (1932); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 2716 (1934).

enthalten soll. In zwei Anlagen sind dann (im Referat nicht näher behandelte) Anweisungen gegeben, um das Blei in reinstem Zink und in solchem mit mehr als 0,2% Pb zu bestimmen. W. M. Hartmann.

Zur maßanalytischen Bewertung des Quecksilber II-chlorids wird jetzt auch von M. Ragno¹⁾ Kaliumzinn II-chlorid, $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$, das von L. Irrera²⁾ bereits zur Wertbestimmung von Kaliumbichromat vorgeschlagen worden ist, empfohlen.

In einem passenden Becherglas gibt man zu 200 ccm Wasser 10 ccm konz. Salzsäure und etwa 1 g Natriumbicarbonat und noch während der CO_2 -Entwicklung einige genau gewogene Zehntel Gramm Kaliumzinn II-chlorid und anschließend nach erfolgter Lösung des Zinnsalzes unter weiterem Umrühren eine gewogene Menge des zu untersuchenden Quecksilber II-chlorides. Dieses wird rasch zu metallischem Quecksilber reduziert. Nach kurzem Stehen titriert man den Kaliumzinn II-chlorid-überschuß mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück, von der 1 ccm 0,01873 g $K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$, bezw. der äquivalenten Menge $HgCl_2$ entspricht. Die Formel $HgCl_2 + K_2SnCl_4 = Hg + SnCl_4 + 2KCl$ gibt den Vorgang bei dieser Reaktion an. W. M. Hartmann.

Für die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Bariums in Bariumchlorid durch Titration mit Oxalsäure werden von N. A. Tananaeff und Ch. N. Potschinok³⁾ geeignete Verbesserungen angegeben.

Für die Bestimmung des Bariums in chemisch reinem Bariumchlorid soll man 25 ccm der Bariumchloridlösung in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 0,1 n-Ammonoxalatlösung von bekanntem Wirkungswert bis zur Marke auffüllen, gut umschütteln und absitzen lassen. Dann filtriert man durch ein trockenes Filter, verwirft die ersten Anteile des Filtrates und titriert je 25 ccm des Restes mit Permanganat. Bei dieser 30–35 Minuten dauernden Bestimmung soll eine Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ erzielt werden. Die Gehaltsbestimmung von Ca-haltigem technischem Bariumchlorid erfolgt am besten nach der Verdrängungsmethode.

W. M. Hartmann.

Eine Trennung des Thalliums von den anderen Metallen ist bereits mit einem gewissen Erfolg von A. A. Noyes, W. C. Bray und E. B. Spear⁴⁾ ausgeführt worden, die das Thallium aus salzsaurer Lösung durch Ausschütteln mit Äther zu isolieren versuchten. Es gelang jedoch nicht, das Thallium restlos mit Äther aus dem salzsauren Medium zu gewinnen und als Hauptübel dieses Verfahrens erwies sich die Leichtlöslichkeit von anderen Chloriden in Äther, die wie z. B. das Fe III-chlorid 100%ig in den Äther mit übergehen.

I. Wada und R. Ishii⁵⁾ beschritten denselben Weg zur Isolierung

¹⁾ Annali Chim. Appl. **24**, 270 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2108 (1934). — ²⁾ Annali Chim. Appl. **23**, 346 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2709 (1933). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) Nr. 2, 17 (1932); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2558 (1934). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **30**, 515 (1908); vergl. auch diese Ztschrift. **98**, 435 (1934). — ⁵⁾ Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Res. **24**, 135 (1934).

des Thalliums, sie arbeiteten aber mit Bromiden in bromwasserstoffsaurer Lösung, die mit Äther ausgeschüttelt wurde und nach vielen Versuchen gelang schließlich eine genaue Festlegung des Untersuchungsverfahrens, nach dem nur Thallium und etwa vorhandenes Gold quantitativ in den Äther übergehen. Die ätherische Lösung wird dann zur Trockne verdampft und Gold und Thallium auf einfache Weise getrennt und bestimmt.

Zum Gelingen der Extraktion des Thalliums mit Äther muß die Lösung in bezug auf Bromwasserstoffsäure Normalkonzentration besitzen. Bei einer stärkeren Acidität bleibt mit steigendem Säuregehalt auch entsprechend mehr Thallium in der sauren Lösung zurück. Die geringe Menge Thallium, die noch bei nur einmaliger Ausschüttelung mit Äther in der sauren Lösung zurückbleibt, auch wenn dieselbe n-HBr-sauer ist, kann durch eine zweite Ausschüttelung unter denselben Bedingungen gewonnen werden. Durch die beiden Ausschüttelungen gehen aber neben dem Thallium und Gold auch geringe Mengen von Indium, Tellur, Zink, Quecksilber, Molybdän und Antimon in den Äther über, die man durch Ausschütteln der vereinigten ätherischen Auszüge mit 5 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure fast restlos wieder entfernen kann. Bei der Ausführung der Versuche wurden die Lösungen, in denen Thallium und die anderen untersuchten Metalle als Bromide, Chloride oder Nitrate vorhanden waren, mit konz. Bromwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas Brom wiederholt zur Trockne verdampft. Der Abdampfrückstand wurde mit 20 *ccm* n-Bromwasserstoffsäure aufgenommen. Die Extraktion des Thalliums (und Goldes) erfolgte dann durch zweimalige Ausschüttelung mit je 30 *ccm* Äther (je 1 Minute lang), der aus gewöhnlichem, reinem Äther durch Schütteln mit n-Bromwasserstoffsäure vorbehandelt worden war.

Um das in die ätherische Lösung übergegangene Thallium und Gold zu bestimmen, wird der Äther nach Zusatz von 20 *ccm* Wasser auf dem Wasserbad abgedunstet. Zu der zurückbleibenden Lösung fügt man nacheinander 2 *ccm* einer 10%igen Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid und ein Gemisch von 2 *ccm* einer 10%igen Kaliumcyanid- und 2 *ccm* 2 n-Kaliumhydroxydlösung und dann, nachdem man sich überzeugt hat, daß die Lösung alkalisch ist, noch 1 *ccm* einer 5%igen Kaliumjodidlösung. Die Thalliumfällung filtriert man nach dem Absitzen ab und bringt sie als Thallium II-jodid zur Wägung. Das Filtrat von dem Thalliumniederschlag dampft man mit Königswasser ab und bestimmt etwa vorhandenes Gold auf eine passende Weise.

Das angegebene Verfahren bietet eine leicht ausführbare und quantitative Trennung des Thalliums (und Goldes) von den Alkalien, den Erdalkalien, den seltenen Erden, der Platingruppe und von Cu, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Ti, Zr, Pb, Th, V, Sb, Bi, Cr, Mo, Te, U, Mn, Fe, Co und Ni. Von einigen dieser Körper bleiben zwar trotz der Nachbehandlung der ätherischen Lösung mit Bromwasserstoffsäure noch minimale Mengen in dem Äther zurück (Zn, Hg und In), die aber die Thalliumbestimmung kaum beeinflussen dürften, wenn sie wirklich vorhanden sein sollten.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von
W. Dehio.

Kautschuk. Über Kautschukuntersuchung liegt eine ganze Anzahl z. T. schon älterer Arbeiten vor. Letztere werden der Vollständigkeit halber nachstehend mit besprochen. Eine genaue Übersicht über die Untersuchungsmethoden für Plantagenkautschuk in Niederländisch-Indien gibt J. J. B. Deuss¹⁾. In derselben bespricht er die äußere Beschaffenheit, Dehnbarkeit, Vulkanisationsversuche, Elastizität, bleibende Deformation, die chemische Analyse und die Viscosität. Auf die einzelnen Ausführungen kann hier nur hingewiesen werden.

Recht ausführliche Richtlinien, die den Zweck verfolgen, eine einheitliche Kautschukanalyse durchzuführen, sind von K. Memmler²⁾ ausgearbeitet worden und werden in der Arbeit sehr eingehend besprochen, wobei auch die nötigen Apparate beschrieben und in Abbildungen wiedergegeben werden. Desgleichen werden Standardmethoden zur Analyse von Kautschukwaren in einer sehr ausführlichen Arbeit von dem Komitee für Kautschukchemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft³⁾ gegeben, auf die hier gleichfalls verwiesen wird.

Bei der Untersuchung von Naturkautschuk bestimmt A. Dubosc⁴⁾ nach den üblichen Methoden a) Wasser, b) Harze durch Acetonextraktion, c) Asche, d) stickstoffhaltige Körper nach Kjeldahl, e) Unlösliches durch Aufschluß mit Phenol und berechnet aus der Differenz den Reinkautschuk.

J. A. S. Morrison⁵⁾ beschreibt eine Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren, wobei er aber die gewöhnlichen Methoden anwendet, während F. C. van Heurn und M. A. Begheyn⁶⁾ eine neue „Ebonit-Methode“ zur Bestimmung von Mischungen mit Asphalt bekanntgeben. Die Methode beruht darauf, daß Schwefel den Asphalt in der Hitze nicht angreift, während er mit Kautschuk unlösliches Hartgummi bildet, so daß man aus der verbrauchten Schwefelmenge auf den Kautschukgehalt schließen kann. Die Versuche ergaben, daß die Schwefelmenge dabei etwa 200% und die beste Reaktionstemperatur 160° beträgt, bei der man 4 Stunden lang den Schwefel einwirken lassen soll. Zur Berechnung wird angenommen, daß der Schwefelgehalt des Hartgummis 32% beträgt. Zuerst extrahiert man 2,5 g der Probe mit Xylol, verdampft letzteres und erhitzt den gewogenen Rückstand mit 200% Schwefel 4–5 Stunden lang auf 160°. Die erhitzte Masse wird darauf

¹⁾ Chim. et Ind. **11**, 1078 (1924). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **38**, 459 (1925). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. **16**, 397 (1924). — ⁴⁾ Caoutchouc et Guttapercha **16**, 10051 (1919); durch Chem. Zentrbl. **91**, II, 243 (1920). —

⁵⁾ India Rubber Journ. **57**, Nr. 25, 1 (1919); durch Chem. Zentrbl. **90**, IV, 671 (1919). — ⁶⁾ India Rubber Journ. **81**, 847 (1931); durch Chem Zentrbl. **102**, II, 2071 (1931).

wieder so lange mit Xylol ausgezogen, bis letzteres farblos abläuft und darauf der Schwefel im getrockneten Rückstand in der Weise bestimmt, daß man 100 mg desselben in einem 500 ccm-Kolben mit 10 ccm einer Lösung von 200 g Zinkoxyd in 1 l Salpetersäure (D 1,4), die mit Brom gesättigt ist, schüttelt und noch einige Stunden stehen läßt. Hierauf setzt man 15 ccm rauchende Salpetersäure zu, rührt bis zur vollständigen Lösung der Masse, gibt noch 5 ccm Bromwasser hinzu und dampft dann bis zur Sirupkonsistenz ein. Nach dem Abkühlen setzt man einige Krystalle Kaliumchlorat zu, bringt die Mischung zur Trockne, nimmt den trocknen Rückstand mit Salzsäure auf und bestimmt im Filtrat den Schwefel wie üblich als Bariumsulfat.

Zur Bestimmung des Kautschukgehalts in Pflanzen läßt sich nach den Versuchen von G. Bosse¹⁾ die Extraktion der Harze mit Alkohol im Soxlethapparat mit nachfolgender Acetonextraktion des Kautschuks nicht verwenden, da man dabei falsche Werte erhält, die, nach seinen Versuchen, besonders bei hohem Harzgehalt auftreten.

Zur Bestimmung des Kautschukgehalts im Milchsaft ist die Verwendung von Aräometern nicht angebracht, da die Dichte des Serums an und für sich schon nicht einheitlich ist und auch die Größe der Kautschukkügelchen eine wesentliche Rolle spielt. Nach O. de Vries²⁾ ist daher eine Versuchsokoagulation der einzige Weg. Andererseits haben S. D. Gehman und J. S. Ward³⁾ ein Mikrobidimeter zur Kautschukbestimmung in Latex ausgearbeitet. Die Bestimmung beruht auf dem Trübungsgrad des Latex, der durch die Anzahl und Größe der Kautschukkügelchen hervorgerufen wird. Nach den angestellten Versuchen kann man mit dem Apparat die Bestimmung mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ ausführen.

Für die Viscositätsmessung schlagen F. W. Busse und W. B. Doggett⁴⁾ die Verwendung von Falleylindern vor. Sie geben in der Arbeit auch eine Gleichung zur Berechnung der Fallzeit, die jedoch bei sehr hoch konzentrierten Kautschuklösungen nicht anwendbar ist. Derartige Falleylinder-Viscosimeter mit stählernen Cylindern eignen sich jedoch am besten zu Kontrollversuchen.

In einigen Bemerkungen zur Kautschukanalyse gibt A. R. Pearson⁵⁾ Methoden zur Bestimmung des Schwefels, der Carbonate, sowie der Sulfide an. Zur Gesamtschwefelbestimmung wird die Probe in kleinen Anteilen in rauchende Salpetersäure (D 1,5) eingetragen, die Nitroverbindungen werden durch festes Permanganat zersetzt, dessen Überschuß man wieder mit konz. Salzsäure zerstört, worauf dann zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen wird. Den Schwefel bestimmt man dann wie üblich als Bariumsulfat.

¹⁾ Journ. Rubber Ind. (russ.) 6, 200 (1931); durch Chem. Zentrbl. 104 I, 3251 (1933). — ²⁾ India Rubber Shurn. 58, 17 (1919); durch Chem. Zentrbl. 90, IV, 671 (1919). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 300 (1931). — ⁴⁾ Ind Eng. Chem. Analytical Edition 2, 314 (1930). — ⁵⁾ Analyst 45, 405 (1920).

Zur Bestimmung der Carbonate dient ein 100 *ccm*-Kolben, dessen eingeschliffener Stopfen einen Hahntrichter trägt, durch dessen Stiel durch einen seitlichen Stutzen ein Gas eingeleitet werden kann. Am Kolbenhals ist ein Rückflußkühler angeschlossen, an den sich ein Gasableitungsrohr mit Reinigungs- und Absorptionsgefäßen anschließt. Das Gas passiert zuerst ein Absorptionsgefäß mit Bleiacetat für Schwefelwasserstoff, daran schließt sich ein je zur Hälfte mit geschmolzenem Natriumacetat und Calciumchlorid beschicktes Rohr zur Aufnahme der Säuredämpfe und der Feuchtigkeit, dann folgen zwei mit Natronkalk gefüllte Röhren. Zur Bestimmung gibt man 1 *g* der feingeraspelten Probe in den Kolben und läßt aus dem Hahntrichter 25 *ccm* Essigsäure zufließen, dann erhitzt man zu gelindem Kochen und leitet dabei einen kohlensäurefreien Luftstrom durch die Apparatur. Aus der gefundenen Menge Kohlensäure läßt sich der Gehalt an Carbonaten berechnen. Derselbe Apparat dient zur Bestimmung der Sulfide, doch wird er dazu zuerst durch Stickstoff von der Luft befreit. Man behandelt die Probe mit einer Mischung von 15 *ccm* Essigsäure, 5 *ccm* konz. Salzsäure und 5 *ccm* Wasser. Von den Absorptionsgefäßen werden bei dieser Bestimmung das erste (Gasreinigungsrohr) mit geschmolzenem Natriumacetat und Calciumchlorid und das zweite (zu wägende) zu $\frac{2}{3}$ mit feinen Krystallen von Kupfersulfat (zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs) und zu $\frac{1}{3}$ mit Calciumchlorid beschickt.

Zur Bestimmung von Bariumcarbonat und Bariumsulfat in Kautschukwaren benutzt J. B. Tuttle¹⁾ die von J. A. Schaeffer²⁾ zur Bestimmung von Bleisulfat in Gummi vorgeschlagene Verbrennung im Kohlensäurestrom. Die Asche von 1 *g* der Probe wird im Achatmörser zerrieben und in einer Lösung von 5–10% Ammoncarbonat in 50 *ccm* Wasser und 15–20 *ccm* Ammoniak gekocht. Dann filtriert man und wäscht den Niederschlag aus. Der letztere wird in demselben Becherglas mit 10 *ccm* Essigsäure übergossen, man füllt mit Wasser auf 100 *ccm* auf, kocht und filtriert. Dabei gehen Blei-, Barium-, Calcium- und Zinkcarbonat in Lösung, während Bleisulfid und Bariumsulfat zurückbleiben. Im Filtrat entfernt man das Blei mit Schwefelwasserstoff und fällt dann das Barium mit Schwefelsäure.

Zur Schwefelbestimmung im vulkanisierten Kautschuk sind verschiedene Methoden ausgearbeitet worden, die sich hauptsächlich durch die Verwendung verschiedener Oxydationsmittel unterscheiden. H. P. Stevens³⁾ schließt 0,5 *g* der Masse mit 20 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) und 0,5 *g* Kaliumchlorat im Kjeldahlkolben (wenn nötig unter Kühlung) auf und bringt den fertigen Aufschluß mit 3 *g* Magnesiumnitrat, zuletzt vorsichtig, zur Trockne, löst in Salzsäure, dampft wieder zur Trockne, behandelt, bedeckt, unter schwachem Erwärmen mit 10 *ccm* konz. Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Dämpfe, verdünnt mit

¹⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 8, 324 (1916). — ²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 4, 836 (1912); durch Chem. Zentrbl. 84, I, 1143 (1913). — ³⁾ Analyst 43, 377 (1918).

Wasser auf 300 *ccm* und bestimmt in der Lösung die Schwefelsäure mit Bariumchlorid.

E. Baldeschwieler¹⁾ behandelt den Acetonextrakt mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat, erhält aber dabei geringere Werte als nach dem Aufschluß im Einschlußrohr nach Carius.

Eine volumetrische Methode zur Bestimmung des freien Schwefels, die leicht auszuführen ist, geben J. A. Robertson und J. Young²⁾ an. Sie zerstören den Rückstand der Acetonextraktion mit rauchender Salpetersäure unter Zugabe von Perchlorsäure und Brom. Nach Vertreibung der Salpetersäure bringen sie die Lösung unter Zugabe von 1 g Chlornatrium zur Trockne, nehmen mit Wasser, dem 1 *ccm* n-Salzsäure zugegeben ist, auf und geben 25 *ccm* 0,02 n-Bariumchloridlösung zu. Man prüft mit Natriumrhodizonatpapier auf einen Überschuß von Bariumchlorid, indem man 1 Tropfen der Lösung auf das Papier gibt, wodurch letzteres gerötet wird. Der Überschuß von Bariumchlorid wird dann durch Titration mit 0,02 n-Natriumsulfatlösung zurückgenommen. Da das Rhodizonatpapier nicht lange haltbar ist, so schlagen Robertson und Young vor, sich eine Lösung von 0,01 n-Natriumrhodizonat in 5 *ccm* Wasser anzufertigen und damit Papierstreifen im Bedarfsfalle zu befeuchten, welche man dann $\frac{1}{2}$ Minute über die Öffnung einer Flasche mit Ammoniak (Ammoniak und Wasser zu gleichen Teilen) hält.

Ebenfalls im Acetonextrakt bestimmt J. G. Mackay³⁾ den freien Schwefel, während er zur Bestimmung des Gesamtschwefels⁴⁾ die Substanz mit rauchender Salpetersäure, Brom und Kaliumchlorat zerstört, mit Salzsäure eindampft und mit Bariumchlorid fällt. Sollte im Kautschuk Bleiglätte vorhanden sein, so wäscht man den gewogenen Bariumsulfatniederschlag solange mit Ammonacetatlösung aus, bis das Waschwasser mit Kaliumbichromat keine Fällung mehr gibt, trocknet dann das Filter mit dem verbliebenen Rückstand, glüht und wägt von neuem. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Bleisulfat, aus dem der darin enthaltene Schwefel berechnet wird.

Um den Gehalt an Kautschuk und anorganischen Bestandteilen in Weichgummiwaren zu bestimmen, haben R. T. Mease und N. P. Hanna⁵⁾ ein recht kompliziertes Verfahren ausgearbeitet, welches aber gute Resultate geben soll. 1. Zuerst werden zwei Proben (a und b) des feingepulverten Musters mit einer Mischung von 32 Vol. Aceton und 68 Vol. Chloroform so lange extrahiert, bis das Extraktionsmittel farblos abläuft. Die extrahierte Masse wird in einem 150 *ccm* Meßkolben mit 20–25 *ccm* Mischöl⁶⁾ 3 Stunden bis zur Lösung auf 150 bis 155° erhitzt. Dann wird auf 110° abgekühlt, mit 10–15 *ccm* Benzol geschüttelt und nach völliger Abkühlung mit Petroläther bis zur Marke aufgefüllt. 2. Jede Lösung filtrierte man besonders durch einen mit

¹⁾ India Rubber Journ. 57, Nr. 25, 1 (1919); durch Chem. Zentrbl. 90, IV, 671 (1919). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 52, 296 T (1933). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 49, 401 T (1930). — ⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 49, 233 T (1930). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. 17, 161 (1925). — ⁶⁾ Eine Mischung von Mineralölen (75 Raumteile Öl Nr. 32 und 25 Raumteile Öl Nr. 34).

Asbest beschickten Goochtiiegel, wobei der Asbest vorher mit Alkali gewaschen und dann geglüht werden muß. (Gewicht des Goochtiiegels und Asbest = c). Dann wäscht man mit Petroläther und warmem Aceton oder mit einer erwärmten Mischung von gleichen Teilen von Aceton und Chloroform und zuletzt mit heißem Alkohol nach, trocknet 1 Stunde bei 105–110° und wägt (Gewicht = e). Den einen Tiegel stellt man zur Untersuchung nach 6 beiseite; sollten Farbstoffe am Kolben kleben geblieben sein, so trocknet man auch diesen und wägt ihn (Gewicht = d). 3. Man befeuchtet den Tiegel, bzw. den Kolbeninhalt mit 5 *ccm* siedendem Alkohol, läßt denselben 2–3 Minuten einwirken, saugt ihn dann ab und wäscht dreimal mit siedendem Wasser nach. Hierauf spült man den Kolben mit 10 *ccm* konz. Salzsäure aus und gibt letztere vorsichtig auf den Tiegel, spült nochmals mit 20 *ccm* Salzsäure und dann mit heißem Wasser alles nach. Sind Antimonverbindungen vorhanden, so werden Filtrat und Waschwasser nach 4 weiter geprüft. Kolben und Tiegel trocknet man wieder bei 105–110° und wägt. Kolbengewicht = f und Gewicht des Tiegels mit der organischen und in Säure unlöslichen Substanz = h. Den Tiegel glüht man jetzt bei 700° und wägt ihn nach dem Abkühlen (Gewicht = k). Sollte im Rückstand Schwespat vorhanden sein, so prüft man weiter nach 5. 4. Den Gehalt an Goldschwefel berechnet man aus der Antimonbestimmung, die man wie üblich ausführt = s. 5. Den Tiegelinhalt von 3. gibt man in einen Porzellantiegel, gibt 5 *g* Sodasalpetermischung zu und schmelzt. In dem in Wasser Unlöslichen der Schmelze bestimmt man das Barium durch Lösen desselben in 10%iger Salzsäure, Filtrieren und Fällern mit Schwefelsäure (Gewicht = m). 6. Zur Bestimmung des Schwefels wird die Probe b) ebenso wie a) behandelt. Den Rückstand im Goochtiiegel gibt man jedoch mit dem Asbest zusammen in einen Kolben und fügt zuerst 10 *ccm* Bromwasser und dann 20 *ccm* mit Brom gesättigte Salpetersäure hinzu. Man läßt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und erhitzt hierauf 1 Stunde auf dem Wasserbad, gibt dann alles in eine Porzellanschale, verdampft zur Trockne und bestimmt den Schwefel wie üblich (Gewicht = n). Die Menge der anorganischen Bestandteile berechnet sich aus

$$100 \frac{(e + d + k) - (c + f + h)}{0,5} + (m + s) - n.$$

Den Gehalt an Kautschukkohlenwasserstoffen erhält man durch Subtraktion der Summe von Acetonextrakt, Chloroformextrakt, alkalischem Alkoholextrakt, freiem Kohlenstoff, Leim und Gesamtschwefel von 100.

Auf elektrolytischem Wege bestimmt E. D. Donaldson¹⁾ Blei und Zink in Kautschukmischungen, indem er das Blei als Dioxyd und das Zink als Metall fällt. Zur Elektrolyse des Bleis schlägt man 1 *g* der Probe in aschefreies Papier ein und verascht alles in einem Porzellantiegel, bringt dann die Asche in ein Becherglas und erhitzt sie in demselben 15 Minuten mit 25 *ccm* konz. Salpetersäure, wobei der Überschuß der

¹⁾ India Rubber Journ. 57, Nr. 25, 2 (1919); durch Chem. Zentrbl. 90, IV, 671 (1919).

letzteren vertrieben wird. Hierauf verdünnt man die Lösung mit Wasser auf 120 *ccm* und elektrolysiert 30 Minuten bei 70–80° mit einer rotierenden Kathode bei 2–3 Amp., wobei das Blei an der Anode aus Platingaze als Bleidioxid abgeschieden wird. Zur Zinkbestimmung wird die vom Blei befreite Lösung in eine Schale übergespült, mit 5 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und zur Trockne eingedampft. Nach Vertreibung der Hauptmenge der Schwefelsäure zieht man den Rückstand mit 50–75 *ccm* heißem Wasser aus, filtriert und wäscht gut nach. Das Filtrat versetzt man mit Natronlauge im Überschuß und elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur 20 Minuten mit rotierender Anode bei 2–3 Amp., wobei das Zink als Metall an der Kathode abgeschieden wird. Ist viel Eisen zugegen, so filtriert man vom Eisenhydroxyd ab und setzt dann erst mehr Natronlauge zum Filtrat. Aluminium wirkt bei dieser Ausführung nicht störend.

Zur Analyse organischer Gummivulkanisationsbeschleuniger geben T. Callan und N. Strafford¹⁾ die üblichen qualitativen und quantitativen Untersuchungsverfahren an. Da hier nicht alle die verschiedenen Substanzen erwähnt werden können, so seien nur kurz die Hauptreaktionen einiger der wichtigsten genannt. So sind Phenolate und Naphtholate in Wasser mit alkalischer Reaktion löslich. Die letzteren geben beim Ansäuern eine Fällung von Naphthol. Die Phenole bestimmt man bromometrisch und die Naphthole durch Diazotierung. Primäre Amine geben durch den Geruch kenntliche Carbylamine und bei der Diazotierung mit β -Naphthol rote Farbstoffe. Dithiocarbaminsäuren entwickeln mit verdünnten Säuren Schwefelkohlenstoff. Alkyldithiocarbamate können in alkoholischer Lösung mit Jodlösung titriert werden.

Zur Bestimmung von Paraffin in Kautschukwaren hat J. Lagerqvist²⁾ die vom Verband deutscher Elektrotechniker³⁾ ausgearbeitete Methode dahin abgeändert, daß man nach seiner Vorschrift den Acetonextrakt von 5 g der Probe in 40 *ccm* absolutem Alkohol am Rückflußkühler löst, dann vom ungelösten Schwefel abfiltriert und mit 10–20 *ccm* siedendem absoluten Alkohol nachwäscht. Man kühlt dann auf – 4 bis – 5° ab, läßt die Lösung 1 Stunde bei dieser Temperatur stehen, wobei sich ein weißer flockiger Niederschlag abscheidet, den man auf einem gekühlten Filter sammelt und mit 50–60 *ccm* 90%igem Alkohol von – 5° auswäscht. Hierauf löst man das ausgewaschene Paraffin in heißem Benzol, bringt die Lösung in einen gewogenen Kolben, destilliert das Benzol ab und wägt nachher den bei 95–100° getrockneten Rückstand.

Die alkoholische Lösung dampft man ein, löst den Rückstand in 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff und spült alles mit 10–15 *ccm* desselben in einen Scheidetrichter, in welchem man die Lösung so lange mit je 20–25 *ccm* konz. Schwefelsäure schüttelt, bis letztere farblos bleibt,

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **43**, 1 T (1924). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 157 T (1925). — ³⁾ Chem. Ztg. **47**, 419 (1923); vergl. diese Ztschrft. **68**, 272 (1923).

was nach ungefähr 7–10maligem Schütteln der Fall ist. Dann gibt man 100 *ccm* Äther in den Scheidetrichter und wäscht die Lösung bis zur Entfernung aller Säure mit Wasser. Die gewaschene Lösung wird im gewogenen Kolben verdunstet und, wie oben gesagt, getrocknet und gewogen. Da beide gewogenen Rückstände noch Schwefel enthalten, so behandelt man sie zuerst mit 15–20 *ccm* Salpetersäure (D 1,12), verdünnt dann mit 75–100 *ccm* Wasser, filtriert, setzt etwas Kochsalzlösung zu und dampft sie ein. Nach der Behandlung mit Salzsäure bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie üblich mit Bariumchlorid. Nach Abzug der gefundenen Schwefelmenge vom Gewicht beider Rückstände erhält man den Paraffingehalt.

Jocum und Neis¹⁾ prüften die Reaktion von H. R. Procter und S. Hirst²⁾ zum Nachweis von Sulfitcelluloselauge. Dabei konnten sie feststellen, daß dieselbe auf der Gegenwart von organisch gebundenem Schwefeltrioxyd beruht.

Nachdem E. A. Hauser und M. Hünemörder³⁾ zwei neue Hilfsapparate zur mikroskopischen Beobachtung der Vulkanisationsfortschritte bekanntgegeben haben, beschreiben dieselben jetzt zusammen mit H. Miedel⁴⁾ ihre Beobachtungen an drei verschiedenen Mischungen, die aus 100 Teilen Kautschuk und 1. drei Teilen Schwefel; 2. drei Teilen Schwefel und fünf Teilen Zinkoxyd; 3. drei Teilen Schwefel, fünf Teilen Zinkoxyd und einem Teil Beschleuniger bestanden. Beim Abkühlen der untervulkanisierten Mischungen 1 und 2 schied sich zuerst Schwefel in Tröpfchenform in verschiedenen Größen ab, später trat dann die Abscheidung in Kryställchen ein. Die Gegenwart von Beschleunigern verhindert diese Abscheidung, die in diesem Fall erst nach mehreren Tagen in Form rhombischer Krystalle auftritt. Thiuramdisulfid zeigt ein besonderes Verhalten, indem es nach der Abscheidung in Form sehr feiner Nadeln auftritt. Bei Mischungen ohne Beschleuniger tritt bei Beginn der Vulkanisation starkes Fließen auf, welches bei Gegenwart von Beschleunigern aufhört.

Um in schwach vulkanisiertem Kautschuk den Kautschukgehalt direkt zu bestimmen, extrahieren A. R. Kemp, W. S. Bishop und T. J. Lackner⁵⁾ die Probe zuerst mit Aceton und darauf zur Entfernung des nicht vulkanisierten Kautschuks zum zweitenmal mit Chloroform. Vom extrahierten Rückstand löst man eine kleine Probe in Tetrachloräthan und bestimmt nach Wijs die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, während in einem andern Teil des extrahierten Rückstandes der gebundene Schwefel bestimmt wird. Die Summe der ungesättigten und der gebundenen Kohlenwasserstoffe dient zur Bestimmung des Kautschukgehaltes der Probe.

¹⁾ Caoutchouc et Guttapercha 15, 9590 (1918); durch Chem. Zentrbl. 91, II, 153 (1920). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. 57, 51 (1918). — ³⁾ Caoutchouc et Guttapercha 25, 14146 (1928); durch Chem. Zentrbl. 99, II, 2293 (1928). — ⁴⁾ Colloid Symposium Monograph 6, 207 (1928); durch Chem. Zentrbl. 101, II, 3869 (1930). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. 20, 427 (1928).

Zur Prüfung von Kautschuk-Ruß schlägt T. L. Garner¹⁾ vor, den Feuchtigkeitsgehalt derselben nach der Xylol-Methode zu bestimmen und außerdem noch die flüchtigen Substanzen, den Aschengehalt und in besonderen Fällen auch den Schwefelgehalt. Letzteren bestimmt man, indem man den Ruß mit einer Mischung von zwei Teilen Magnesiumoxyd und einem Teil Soda mischt, in einen Tiegel gibt, dann mit 1 g obiger Mischung bedeckt und ihn langsam im elektrischen Ofen bis zur Rotglut und bis aller Ruß verbrannt ist erhitzt. Den Schwefelgehalt bestimmt man dann wie üblich mit Bariumchlorid. Zur Bestimmung des Farbvermögens verreibt man den Ruß mit Zinkoxyd und Glycerin zu einer steifen Paste, während die Dichtebestimmung durch Vergleichsbestimmungen mit bekannten Mischungen ausgeführt wird. Als ergänzende Bestimmung können noch das Absorptionsvermögen und die versteifende Wirkung festgestellt werden, wobei letztere in der Weise gemessen wird, daß eine bestimmte Rußmenge in dünner Kautschuklösung innerhalb einer bestimmten Zeit nicht auszentrifugiert werden darf.

Zur Alkalitätsbestimmung von Regeneraten schlagen H. F. Palmer und G. W. Miller²⁾ vor, das Muster bis zu einer Dicke von 0,127 mm auszuwalzen, davon 5 g in kleine Stückchen von 25 mm zu zerreißen und diese mit einer neutralen Mischung von 60 ccm Benzin, 40 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler zu digerieren. Hierauf setzt man 500 ccm destilliertes Wasser hinzu und kocht ohne Rückfluß bis die Hauptmenge des Alkohols und alles Benzin fortgekocht ist, was längstens innerhalb $1\frac{3}{4}$ Stunden der Fall sein muß. Dann dekantiert man von der Probe ab, wäscht letztere mit je 75 ccm kochendem Wasser unter Dekantieren aus und läßt die vereinigten dunklen Lösungen abkühlen, worauf man sie bis zur deutlich sauren Reaktion gegen Lackmus mit 0,1 n-Salzsäure versetzt. Dann gibt man noch je 5 ccm 3%ige Kaliumjodatlösung und n-Kaliumjodidlösung hinzu und nach 5 Minuten ebensoviel 0,1 n-Thiosulfatlösung als vorher Salzsäure zugegeben war, läßt 15 Minuten stehen, gibt 5 ccm Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-Jodlösung zurück. Die Methode gibt einen scharfen Endpunkt und sehr genaue Werte.

Um fremde Bestandteile in Gummi und Harzen festzustellen, und zwar auf photographischem Weg, gibt E. A. Georgi³⁾ ein Verfahren an und erläutert die von ihm ausgeführten Versuche durch Wiedergabe von Mikrophotogrammen. Nach seiner Arbeitsweise werden aus dem Innern des Musters kleine Stückchen entnommen und in einem Krystallisationschälchen mit flachem Boden geschmolzen, so daß die Höhe der Schicht etwa 4—5 mm beträgt. Die Besichtigung der Probe oder die mikrophotographische Aufnahme erfolgt bei etwa 30facher Vergrößerung, und zwar sowohl im durchfallenden Licht als auch bei Dunkelfeldbeleuchtung.

Über den Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur auf den Abriebwiderstand von Kautschuk hat das Komitee zur

¹⁾ Chem. Age 22, 536 (1930); durch Chem. Zentrbl. 102, II, 3555 (1931).

— ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 45 (1931). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 331 (1930).

physikalischen Prüfung der Rubber Division der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft¹⁾ Untersuchungen angestellt, wobei die Proben einer relativen Luftfeuchtigkeit von 10–100% ausgesetzt, und bei Temperaturen von 15–35° C geprüft wurden. Die Prüfungen wurden sowohl mit dem Grasselliapparat, als auch mit der U.S.-Maschine ausgeführt. Die Resultate sind der Arbeit in graphischen Zusammenstellungen beigegeben.

Auf die Wichtigkeit des Abriebtestes weist auch H. A. Depew²⁾ hin, wobei er die besten Resultate mit Gummimischungen, denen verschiedene Zuschläge zugesetzt waren, erhielt. Besonders gute Resultate gaben Zuschläge von Ruß, danach folgen für hellere Mischungen feinverteiltes Zinkoxyd, Lithopone, Kreide und Bariumsulfat. Jedoch hängt der Widerstand auch von der Teilchengröße der Pigmente ab. Depew macht auf das p-Amino-phenol aufmerksam, welches den Abrieb- und Zerreißwiderstand erheblich erhöht. In einer andern Arbeit stellt Depew³⁾ in bezug auf die durch Oxydation hervorgerufene Oberflächenzerstörung von Kautschuk fest, daß dieselbe proportional der Abnahme der Zerreißfestigkeit ansteigt, jedoch hält die zerstörte Schicht die Geschwindigkeit der Zerstörung auf. Das Eindringen derselben in die Tiefe hängt auch von der Art und Menge der Pigmente selbst ab.

Genauere Ausführungen über die durch Druck hervorgerufene Deformation von Kautschukartikeln gibt F. D. Abbott⁴⁾, wobei er auch einen Kompressionsapparat für derartige Bestimmungen angibt. Außerdem werden von ihm noch andere Kompressions- und Belastungsmethoden näher besprochen.

Zur Reduktion von Druckfestigkeitsmessungen an Kautschuk haben W. B. Wiegand und H. A. Braendle⁵⁾ die Theorie der Beobachtungsfehler angewendet. Sie fanden, daß der wahrscheinlichste Wert etwa 2–3% über dem arithmetischen Mittel liegt. Das arithmetische Mittel aus allen Bruchlasten ist zu niedrig und das aus den höchsten zu hoch. Die beste Annäherung an den wirklichen Wert gibt das Mittel aus den Bruchlasten der drei besten Dehnungen.

Zur Bestimmung der Quellung beim Kautschuk in organischen Flüssigkeiten hat D. J. van Wijk⁶⁾ einen Apparat konstruiert, der auch für andere Materialien, wie Holz, Gelatine und Kunstseide benutzt werden kann und es auch gestattet, bei längerer Zeitdauer genügend genaue Messungen auszuführen. Die Handhabung des Apparates ist außerdem bequem, handlich und einfach. Der Apparat besteht, wie aus Abb. 48 (S. 455) ersichtlich, aus dem Gefäß A, an dessen eingeschliffenem Stopfen (B) ein kalibriertes Glasrohr (C), eingeteilt in 0,01 ccm, angeschmolzen ist. Das Gefäß (A) ist mit dem Behälter (F) mittels eines Glasrohres (D), welches denselben Durchmesser

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 174 (1929). — ²⁾ Rubber Age 30, 397 (1932); durch Chem. Zentrbl. 103, I, 3003 (1932). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. 24, 992 (1932). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 145, 153 (1930). — ⁵⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 1, 113 (1929). — ⁶⁾ Chem. Weekbl. 30, 242 (1933).

wie (C) besitzt, verbunden. Dasselbe trägt 1 cm unter (F) eine Marke (E). Der Behälter ist durch ein gebogenes Rohr (G) und den Hahn (H) sowie durch einen Gummischlauch mit dem Doppelgefäß (I) verbunden, welches letzteres mit Quecksilber gefüllt ist und als Pumpe bezeichnet wird.

Zum Gebrauch wird die Meßflüssigkeit in das Gefäß (A) gegossen und durch Saugen am Gummischlauch, der von der Pumpe entfernt ist, bei offenem Hahn in den Behälter F übergeführt. Dann schließt man den Hahn (H) und dreht die Pumpe nach rechts (in der Uhrzeigerrichtung) bis das Quecksilber den rechten Behälter ganz gefüllt hat und noch 2—3 cm im Rohr (K) aufgestiegen ist (dabei soll der linke Behälter bis zu etwa $\frac{1}{4}$ gefüllt bleiben). Zur Bedienung des

so vorbereiteten Apparates schließt man die Pumpe an den Gummischlauch an, öffnet den Hahn (H), dreht die Pumpe nach links, bis der Behälter F entleert ist und der Meniskus der Flüssigkeit genau auf E steht. Jetzt liest man in C die Flüssigkeitshöhe ab, dreht die Pumpe nach rechts bis die Flüssigkeit in A etwa 0,5 cm unter dem Rand des Stöpsels (B) steht, bringt den zu untersuchenden Körper in das Gefäß A, setzt B wieder auf und stellt durch Drehung der Pumpe nach links die Flüssigkeitssäule wieder auf E ein. Nach Ablesung der Flüssigkeitshöhe in C erhält man aus dem Unterschied beider Ablesungen das Volumen des zu prüfenden Körpers. Beim Arbeiten mit sehr flüchtigen Lösungsmitteln muß eine Korrektur vorgenommen werden, die für Benzin bei 20° C mit 0,015 ccm festgestellt wurde. Aus den Versuchen an vulkanisierten Kautschukproben konnte

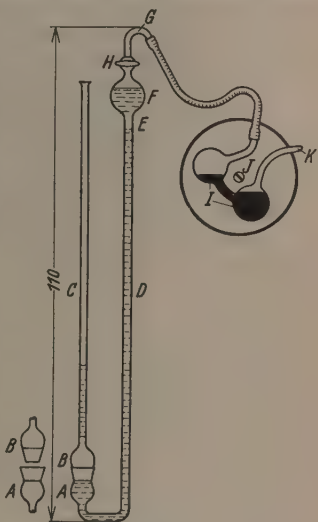


Abb. 48.

ersehen werden, daß bei der Benutzung von Benzol als Quellungsmittel die Quellung bei einer Temperatur von 20° mit hinreichender Genauigkeit 30 Tage fortgesetzt werden konnte. Bei einer Temperatur von 30° läßt sie sich bis zu 25 Tagen ausdehnen.

W. Dehio.

Zur Unterscheidung von Catechu, Gambir und Kino gibt H. Freytag¹⁾ ein Verfahren an, nach welchem die mit Ferrocyankalium und Natriumnitrat versetzten Lösungen dieser Gerbstoffe durch Bildung von Oxydationsprodukten im ultravioletten Licht charakteristische Verfärbungen zeigen. W. Appellius und L. Keigueloukis²⁾ hatten unter Vorbehandlung des Gerbmateri als mit Antipyrin und Salzsäure in heißem Wasser vorgeweichte Flanellstreifen mit dem Filtrat der gerbstoffhaltigen Lösungen befeuchtet und die dabei im ultravioletten Licht beobachteten

¹⁾ Collegium 1932, S. 506; durch Chem. Zentrbl. 103, II, 3044 (1932).

— ²⁾ Collegium 1930, S. 330; durch Chem. Zentrbl. 101, II, 2730 (1930).

drei bestimmten Fluoreszenzfarben zur Unterscheidung des Materials benutzt. Freytag findet jedoch, daß bei dieser Behandlung kein Unterschied zwischen Catechu, Gambir und Kino zu erkennen ist.

Zur Bestimmung der Gerbstoffe in Catechu und Gambir hat D. Hooper¹⁾ die Fällung der Gerbstoffe mit Cinchoninsulfat, wie sie von A. Ch. Chapman²⁾ vorgeschlagen wurde, mit dem Hautpulververfahren verglichen und gute Übereinstimmung bei beiden Verfahren gefunden. Bei Catechu ist das Verfahren vielleicht noch besser, als das Hautpulververfahren, da bei letzterem auch das Catechin absorbiert wird, worauf sich vielleicht eine Bestimmung von Catechin und Tannin nebeneinander gründen ließe.

W. Dehio.

Zur Bestimmung von Campher in Celluloid schlägt A. Hervé³⁾ vor, dasselbe mit Wasser und Kalilauge zu destillieren, das Destillat mit Benzol auszuschütteln, mit welchem auch der Kühler ausgespült wird, dann die Benzollösung über entwässertem Kupfersulfat zu trocknen und in der auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung den Campher kryoskopisch zu bestimmen. Ebenso lassen sich auch Acetanilid und Methylacetanilid im Celluloid bestimmen. Man verseift die Anilide, destilliert die Amine mit Wasserdampf ab, isoliert sie, löst sie in Anilin und bestimmt dieselben.

W. Dehio.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von
P. Haas.

Mikrochemie⁴⁾. *Anorganische Stoffe in tierischem Material.* F. Rappaport und D. Rappaport⁵⁾ bestimmen Calcium in 0,2 ccm Serum durch Oxydation der im gefällten Calciumoxalat enthaltenen Oxalsäure mit CeIV-sulfat und nachfolgende Jodometrie. Reagenzien: 1. Kaltgesättigte Ammonoxalatlösung, vor Gebrauch zentrifugiert. 2. 4 n-Schwefelsäure: 11,6 ccm konz. Schwefelsäure mit redestilliertem Wasser auf 100 ccm verdünnt. 3. 2%ige Lösung von Ammonia pura in redestilliertem Wasser. 4. 0,001 n-Cerisulfatlösung⁶⁾: 1 g feinzerriebenes Cerisulfat wird in etwa 100 ccm Wasser suspendiert, durch Zusatz von 30 ccm konz. Schwefelsäure — fallweise unter leichtem Erwärmen — gelöst und mit Wasser auf etwa 750 ccm verdünnt. 2 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von KJ und Stärkelösung mit 0,001 n-Na₂S₂O₃-Lösung titriert. Daraus wird die Anzahl ccm Lösung berechnet, die zum Liter aufzufüllen sind. Lange Zeit haltbar. 5. 0,001 n-Na₂S₂O₃-Lösung mit 12 ccm n-Natronlauge im Liter. Längere Zeit haltbar. 6. 1%ige KJ-Lösung. 7. 0,25%ige Stärkelösung. Ausführung: 0,2 ccm Serum (Plasma) werden mit Capillarpipette in ein Zentrifugenspitzröhrchen (Skizze im Original) ge-

¹⁾ Analyst 50, 162 (1925). — ²⁾ Journ. Inst. Brewing 13, 646 (1907); 15, 360 (1909). — ³⁾ Caoutchouc et Guttapercha 15, 9601 (1918); durch Chem. Zentrbl. 91, II, 153 (1920). — ⁴⁾ Fortsetzung des Berichtes in Heft 9/10 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. 102, 360 (1935). — ⁵⁾ Mikrochemie 15, 107 (1934); siehe auch F. Rappaport, Klin. Wochenschrft. 12, 1774 (1933). — ⁶⁾ Enthält das Handelsprodukt Essigsäure, so wird es, fein zerrieben, am Boden eines weiten Erlenmeyerkolbens ausgebreitet, durch den man mittels H₂SO₄ gereinigte Luft bis zum Verschwinden des Essigsäuregeruches leitet.

blasen, das 0,5 *ccm* (1) enthält. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach Abspülen der Röhrchenwände mit etwa 1 *ccm* redestilliertem Wasser wird 15 Minuten bei 3000 Umdrehungen/Minute zentrifugiert. Man hebert das Überstehende mit Hakenpipillare an der Saugpumpe ab. Nach Zusatz von 3 *ccm* (3) wird neuerlich zentrifugiert usw., was 2mal wiederholt wird. Der Niederschlag wird in 0,5 *ccm* (2) unter Umrühren mit feinem Glasstab gelöst (Wasserbad!). Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur setzt man allen Proben je 2 *ccm* (4) zu und läßt mindestens 3 Minuten stehen. Dann wird nach Zusatz einiger Tropfen (6) und (7) mit 0,001 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung auf Farblos titriert. [Leerwert von 2 *ccm* CeIV-SO_4 -Lösung minus Vollwert]. $10 = \text{mg}\%$ Ca.

Robert Alexander Mc Cance und Henry Leigh Shipp¹⁾ wenden ihre colorimetrische Natriumbestimmung auf biologisches Material an. 1. Vollblut und Serum: Das verdünnte Blut oder Serum wird — vor Entfernung der Phosphate mit alkoholischer Zinkacetatlösung — mit überschüssiger 30%iger Trichloressigsäure enteiweißt und auf 25 *ccm* aufgefüllt. Ausgehend von 1 *ccm* Vollblut (0,5 *ccm* Serum) verwendet man 1 *ccm* Filtrat zur Bestimmung. Lithiumoxalat²⁾ darf nicht als gerinnungshemmendes Mittel verwendet werden. 2. Cerebrospinalflüssigkeit: Wie Serum. 3. Bei kleinen Versuchstieren werden 1–2 *ccm* des 1:25 (1:50) verdünnten Harns verwendet. Bestimmung wie oben. 4. Von Milch³⁾ werden 5 *ccm* verdünnt und mit überschüssigem Bromwasser enteiweißt. Nach Auffüllen auf 50 *ccm* entnimmt man 1–1,5 *ccm* Filtrat. Die Phosphate werden mit 50%iger alkoholischer Zn-Acetatlösung entfernt. Bestimmung wie in der 1. Mitteilung. 5. Gewebe: 5–10 *g* feinen Gewebestreifen (1–2 *g* getrockneten Materials) werden in einem Quarztiegel nach fallweiser Vortrocknung auf dem Sandbad in einer elektrischen Muffel verascht. Verwendet man Gasheizung, so stellt man den Tiegel in einen bedeckten Nickeltiegel mit seitlichen Löchern, der, in asbestbedeckte Eisenfeile gebettet, in einem Eisentiegel steht (Genaue Beschreibung im Original). Die möglichst weiße Asche wird wiederholt mit 0,5 n-Salzsäure extrahiert. Nach Erkalten füllt man auf 100 *ccm* auf und entnimmt 1–2 *ccm* zur Bestimmung.

Zur Bestimmung der Sulfate in biologischem Material fallen Sergius Morgulis und Martha Hemphill⁴⁾ das Sulfat mit salzsaurer BaCrO_4 -Lösung⁵⁾ und titrieren die entstandene Chromsäure jodometrisch nach vorheriger Entfernung des Phosphats mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sowie reduzierender Stoffe nach K. Ohta⁶⁾. a) Bestimmung der Sulfate und der Schwefelverteilung im Menschenharn. Reagenzien:

¹⁾ Biochemical Journ. 25, 1845 (1931); siehe dieselben, Biochemical Journ. 25, 449 (1931); vergl. diese Ztschrft. 94, 351 (1933). — ²⁾ Earle R. Caley und C. W. Foulk, Journ. Americ. Chem. Soc. 51, 1664 (1929); vergl. diese Ztschrft. 82 375 (1930). — ³⁾ Siehe S. Rideal und C. G. Stewart, Analyst 22, 228 (1897); A. H. Allen und A. B. Searle, Analyst 22, 258 (1897); vergl. diese Ztschrft. 39, 548 (1900). — ⁴⁾ Journ. of Biol. Chem. 96, 573 (1932). — ⁵⁾ Siehe auch K. Lang, Biochem. Ztschrft. 213, 469 (1929); vergl. diese Ztschrft. 97, 154 (1934). — ⁶⁾ Biochem. Ztschrft. 54, 439 (1913).

1. 0,02 n-BaCrO₄-Lösung: 2,53 g BaCrO₄ werden in 100 ccm 2 n-Salzsäure gelöst und mit Wasser zum Liter aufgefüllt. 2. Ammoniak, 1:5. 3. Na₂S₂O₃-Lösung, 0,001 n oder 0,005 n. 4. 0,01 n-KJO₃·HJO₃-Lösung zur Titerstellung. 5. 1%ige Stärkelösung in gesättigter NaCl-Lösung. 6. „Superoxol“ Merck, redestilliert. 7. Ca(OH)₂, trocken, in Stücken. 8. MnO₂ puriss. 9. 1%ige FeCl₃-Lösung. 10. KJ-Lösung, 5%ig. 11. 10 n-Schwefelsäure. Ausführung: A) Anorganisches Sulfat: Harn wird mit (7) geschüttelt und nach 1stündigem Stehen filtriert. Es empfiehlt sich, nach CO₂-Einleiten nochmals zu filtrieren. Vorprobe: 2 ccm Harnfiltrat werden mit 0,1 n-Salzsäure auf p_H = 6–7 (Alizarin) getrachtet. Nun werden 2 ccm Harnfiltrat in einem 160 × 20 mm-Pyrexprobierglas (mit Marke bei 10 ccm) mit der eben ermittelten Menge 0,1 n-Salzsäure angesäuert. Man setzt 1 Tropfen (9) zu und verdünnt mit Wasser auf rund 5 ccm. Während gelinden Kochens über einer elektrischen Heizvorrichtung (10 Minuten) setzt man zeitweise einige Tropfen (6) zu, insgesamt 5–10. Nach Entfernen des Rohrs vom Brenner gibt man eine Prise MnO₂ zu und kocht bis zum Aufhören des Schäumens. Nach Erkalten setzt man 1 ccm 0,1 n-Natronlauge zu, bringt mit Wasser auf 10 ccm, filtriert durch aschefreies Papier (Whatman Nr. 44) und säuert mit 1 Tropfen konz. Salzsäure an. 5 ccm (= 1 ccm des ursprünglichen Harns) werden in einem Probierglas mit 5 ccm (1) versetzt. Nach 15 Minuten macht man mit 5 ccm (2) oder mit (7) alkalisch und mischt. Man zentrifugiert 2 Minuten und bringt aliquote Teile (3 oder 5 ccm) des Überstehenden in ein Erlenmeyerkölbchen, gibt je 1 ccm (10) zu, dann 2 ccm (11) und titriert sofort mit (3). n ccm 0,005 n-Na₂S₂O₃-Lösung. $F_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot F_{\text{Schwefel}} \cdot 5$ (oder 3) = mg/ccm Harn. B) Gesamtsulfatschwefel: 10 ccm des ursprünglichen Harns werden in einer Pyrexeprouvette (siehe oben) nach Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure 20 bis 30 Minuten gelinde gekocht. Nach Erkalten macht man schwach alkalisch und bringt auf 10 ccm. Bestimmung in je 2 ccm wie unter A. C) Gesamtschwefel: 1 ccm des ursprünglichen phosphatfreien Harns (oder anderes biologisches Material) werden in einem großen Pyrexprobierglas über elektrischem Brenner mit 0,5 ccm rauchender Salpetersäure unter zeitweisem Zusatz von 15–20 Tropfen „Superoxol“ völlig eingetrocknet. Sollte der Rückstand nicht völlig weiß sein, so läßt man erkalten, nimmt mit etwas Wasser auf und wiederholt den Vorgang mit weniger HNO₃ und H₂O₂. Man löst in wenig Wasser und dampft zur Trockne (3mal). Nach Erkalten löst man in 5 ccm salzsaurem Wasser, setzt 5 ccm (1) zu und nach 15 Minuten 5 ccm (2). Man zentrifugiert wie oben und titriert einen aliquoten Anteil jodometrisch. Der S-Faktor von 1 ccm 0,005 n- (0,001 n-)Na₂S₂O₃ wird durch Bestimmung an Lösungen bekannten S-Gehaltes ermittelt. Nimmt man anorganische Sulfate als Testsubstanzen, so setzt man vor der HNO₃-Digestion einige Tropfen konz. KOH zu. Die Gesamt-S-Bestimmung wurde b) einer Gesamtbasenbestimmung zugrunde gelegt. Vorher werden die Phosphate nach A. Følling¹⁾ entfernt: Das biologische Material wird mit 4–5 Tropfen 50%iger Schwefel-

1) Skand. Arch. Physiol. **61**, 27 (1931).

säure in einer Quarzschale auf dem Wasserbad abgedampft und über freier Flamme verascht. Nach Erkalten wird die Asche mit etwa 1 g Metazinn-säure¹⁾ und 3 ccm 35%iger Salpetersäure gemischt, mit Quarzstab gerührt, fast trockengedampft, mit 3 ccm HNO_3 aufgenommen und trockengedampft. Nach Erkalten fügt man 10—15 ccm Alkohol-Salpetersäure²⁾ zu, rührt gut um, filtriert durch ein aschefreies Filterchen und dampft einen aliquoten Teil von 5 ccm nach Zusatz von 1 Tropfen 50%iger Schwefelsäure in einem Quarztiegel ein. Der Tiegel wird über freier Flamme 10 Minuten allseits zur Rotglut erhitzt. Man löst in 5 ccm salzsau-rem Wasser und setzt 5 ccm (1), nach 15 Minuten 5 ccm (2) zu, rührt gut um, zentrifugiert und titriert aliquote Teile des Filtrats wie oben. (Das S-, bzw. Basenäquivalent des Thiosulfats wird mit bekannten Basenmengen wie oben bestimmt. (Tabellen, u. a. mit anderen Methoden vergleichende, im Original.)

Kieselsäure in biologischem Material bestimmen Earl Judson King und Helen Stantial³⁾ durch Colorimetrie der durch 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure erzeugten Bläuung von Silicomolybdänsäure. Phosphat wird durch $\text{CaCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$, Eisen als Phosphat in Gegenwart von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ im sauren Gebiet entfernt. Reagenzien (in Jenaer und anderen schwerlöslichen Gläsern, wenn alkalisch, in gewaschenen Flaschen aufbewahrt): 1. Kieselsäurestandard: 47,3 mg $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (kryst.) in 100 ccm aq. dest.: 0,1 mg SiO_2/ccm . Oder durch Sodaschmelze einer gewogenen Menge reiner Kieselsäure in einer Pt-Schale und Lösen zu bestimmtem Wasservolumen. Stellung a) gravimetrisch⁴⁾, b) besser nach E. J. King und C. C. Lucas⁵⁾ mit Hahnecylinder oder Colorimeter. Für Reihenversuche verdünnt man diesen Standard I 1:10, entsprechend 0,01 mg SiO_2/ccm (Standard II). I und II sind mit 0,5 ccm CHCl_3 je 100 ccm Lösung zu schütteln, kühl aufzubewahren und mindestens allmonatlich zu erneuern. 2. 5 g reinstes Ammonmolybdat⁶⁾ wird in n-Schwefelsäure zu 100 ccm gelöst und der Niederschlag nach Absitzen durch kieselsäurefreies Filter (Whatman 32, 40 oder 42) filtriert. 3. 0,5 g 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure, in Wasser gelöst, 30 g NaHSO_3 und 6 g krystallisiertes Natriumthiosulfat, auf 250 ccm. Nach Stehen über Nacht filtrieren. (Braune Flasche, kühl.) 4. n-Schwefelsäure. 5. 5 g CaCl_2 , wasserfrei, mit aq. dest. auf 100 ccm; filtrieren. 6. NH_4OH ,

¹⁾ 20 g Zinnfeile werden in 300 ccm 35%ige Salpetersäure eingetragen. Nach beendeter Reaktion wird mehrmals gewaschen, zuerst durch Dekantieren, dann durch Zentrifugieren. Nun suspendiert man den Rückstand in einem Pulverglas mit Wasser zu einem Brei. — ²⁾ 2 ccm konz. HNO_3 , mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und vor Gebrauch mit 10 ccm Alkohol versetzt. — ³⁾ Biochemical Journ. 27, 990 (1933); siehe Cyrus H. Fiske und Yella-pragada Subbarow, Journ. of Biol. Chem. 66, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. 85, 110 (1931). Lewis A. Thayer, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 2, 276 (1930); vergl. diese Ztschrft. 83, 473 (1931). Otto Liebknecht, Lothar Gerb und Erich Bauer, Ztschrft. f. angew. Chem. 44, 860 (1931); vergl. diese Ztschrft. 90, 58 (1932). — ⁴⁾ J. C. Morgan und Earl J. King, Journ. of Biol. Chem. 95, 613 (1932). — ⁵⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 2395 (1928); vergl. diese Ztschrft. 81, 61 (1930). — ⁶⁾ Es darf, gelöst und mit H_2SO_4 angesäuert, gegen weißen Hintergrund nicht gelbstichig erscheinen.

SiO₂-frei: NH₃ wird durch einen Kühler in eine gekühlte, paraffinierte Flasche mit aq. dest. bis zum Gehalt von 1 n eingeleitet. 7. n-Natronlauge: 2,3 g metallisches Natrium, in Nickeltiegel in 100 ccm Wasser gelöst. In gewachster Flasche. 8. 2 g NH₄H₂PO₄ in 100 ccm Wasser. 9a. 10 ccm einer 10%igen Stammlösung von FeCl₃ · 6 H₂O in 0,2 n-Salzsäure, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 9b. 10 ccm einer 15%igen Stammlösung von krystallisiertem Natriumacetat und 2,8 ccm n-Natronlauge, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. 10. Na₂CO₃, wasserfrei, Kahlbaum, p. a. 11. „Carbo-Activ“ Kahlbaum, feingepulvert. 12. Aus Cu- oder Sn-Gefäßen destilliertes Wasser. Ausführung: Zur Serienbestimmung von Harn werden peinlichst saubere Glasgefäße mit Bakelitlack überzogen. Zur Probenahme von Blut und Harn dienen bakelitüberzogene Proberöhren mit Gummistopfen¹⁾, für neutrale und saure Lösungen Jenaer und Monaxgefäße. 5 ccm Harn werden mit 15 ccm destilliertem Wasser versetzt und durch Einrühren von etwas festem CaCO₃ neutralisiert. Man setzt 2 ccm (5) und 3 ccm (6) zu, rührt rund 0,25 g (11) mit Bakelitstab oder Eisendraht ein und bedeckt das Gefäß. Nach 1 Stunde filtriert man durch SiO₂-freies Papier (z. B. Whatman Nr. 32). Gleichzeitig wird ein Blindwert (20 ccm Wasser, Zusätze wie oben) angesetzt. Je 15 ccm der Filtrate werden in 25 ccm-Meßkolben mit 1 Tropfen Phenolphthalein und sofort mit n-Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt. Je 2,5 und 10 ccm Standard II werden in 25 ccm-Meßkolben mit Wasser bis 15 ccm versetzt. In jeden Kolben kommen unter leichtem Schwenken 2 ccm (2) und 0,5 ccm (3). Man füllt auf, mischt und vergleicht nach 5 Minuten im Duboscq²⁾. Ergebnis: SiO₂-Gehalt von 3 ccm Harn. Eventuelle Albuminfällung ist sofort abzuschleudern. Blut: a) Lösliche Kieselsäure: 2 ccm Oxalatvollblut (am besten direkt aus graduierter Spritze) wird mit 36 ccm Wasser in einem 150 ccm-Erlenmeyerkolben hämolysiert. (Blindwert mit ebensoviele Oxalat.) Nun enteiphoßt und entphosphort man nach H. R. D. Jacobs³⁾ mit 1 ccm FeCl₃-Lösung (9a), 1 ccm (9b) und rund 50 mg (11). Man kocht einige Sekunden unter Schütteln über freier Flamme und filtriert heiß durch doppeltes Whatmanfilter Nr. 42. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 20 ccm in einen 25 ccm-Meßkolben eingemessen. Man bereitet Standards von 5 und 2 ccm Silicatlösung II und versetzt jeden Kolben mit 2 ccm (2) und 0,5 ccm (3). b) Gesamt-SiO₂: 5 ccm Vollblut werden in einem Pt-Tiegel mit 0,5 g Na₂CO₃ bei 110° eingetrocknet und vorsichtig verascht. Man schmelzt die Asche (möglichst kohlearm) in der Mekerflamme klar, löst nach Erkalten in warmem destillierten Wasser auf dem Wasserbad, gibt n-Schwefelsäure bis zur Rötung von Methylorangepapier (Tüpfeln mit Drähtchen) zu, kocht CO₂ fort und setzt ein Löffelchen CaCO₃, 1 ccm (8) und 4 ccm (5) zu. Nach 10 Minuten Erwärmens auf dem Wasserbad ist das Eisen gefällt; man bringt nach dem Erkalten in

¹⁾ Die Verfasser empfehlen „Bonnyware“-Gefäße (Kunstharz der Reynolds Spring Company, Jackson, Mich., U. S. A. — ²⁾ Prüfung auf Phosphat: 1 ccm jedes Filtrats wird in einem Probiergläschen mit 2 ccm n-Schwefelsäure, 4 Tropfen (2) und 2 Tropfen (3) versetzt. — ³⁾ Privatmitteilung; siehe William S. Hoffman, Journ. of Biol. Chem. **93**, 787 (1933).

einen 30 ccm-Meßzylinder oder -kolben, füllt auf und mischt. 25 ccm Filtrat werden in einer Bakelitlackschale oder im Pt-Tiegel mit 2,75 ccm Ammoniak 1 Stunde stehen gelassen. Man filtriert die Fällung ab und verwendet 20 ccm Filtrat zur Bestimmung. Resultat: SiO_2 -Gehalt von 3 ccm Blut. Gewebe: Rund 1 g frischen oder 0,25 g trockenen, gepulverten Gewebes werden in einem Pt-Tiegel (am besten in der elektrischen Muffel) verascht oder naß mit 5 ccm Salpetersäure und späterem NH_4NO_3 -Zusatz. Bei weniger als 200 mg Gewebe kann man direkt mit Na_2CO_3 in der Flamme erhitzen. Weiter nach α oder β : α) Man kocht die Asche im Tiegel 15 Minuten mit HClO_4 und filtriert nach Wasserezusatz mit Glasfilterstäbchen, das einen Filtrierpapierbausch enthält (Einzelheiten im Original). Papierbausch mit Kieselsäure wird im Tiegel getrocknet, verascht und geglüht. Man kann nun entweder vor und nach HF-Abrauchen¹⁾ wägen oder nach Schmelzen mit 0,25 g Soda colorimetrieren. Auch auf Blut anwendbar. β) Die Kieselsäure wird durch Schmelzen der Asche mit Na_2CO_3 und Aufnehmen mit warmem Wasser oder durch Erwärmen mit 2 ccm n-Natronlauge und etwas Wasser löslich gemacht. Man neutralisiert mit n-Schwefelsäure gegen Methylorange auf dem heißen Wasserbad und erwärmt bis die CO_2 -Entwicklung aufhört. Zur noch heißen Lösung setzt man 0,5 ccm (8), etwa 50 mg CaCO_3 und 4 ccm (5). Nach 10 Minuten läßt man erkalten, spült in ein 30 ccm-Meßgefäß über und füllt auf. Nach Filtrieren durch Whatman Nr. 32 werden 25 ccm in einem Tiegel oder Bakelitschichtgefäß mit 2,5 ccm (6) versetzt. Nach rund 1 Stunde wird filtriert und ein aliquoter Teil (z. B. 20 ccm) für die Colorimetrie in einem 25 ccm-Kolben gegen Phenolphthalein neutralisiert. Standards entsprechend 0,02, 0,05 und 0,1 mg SiO_2 . In jeden Kolben kommen 2 ccm (2) und 0,5 ccm (3). Nach Auffüllen mit Wasser mischt man und vergleicht nach 5 Minuten. Leerwert überflüssig.

Organische Stoffe in tierischem Material. Eine Verfeinerung der Methode von H. C. Hagedorn und B. N. Jensen²⁾ bildet die Zuckerbestimmung in 0,02 ccm Blut (Plasma) von F. Rappaport und R. Pistiner³⁾. Reagenzien: 1. 0,45%ige ZnSO_4 -Lösung (Stammlösung 45%ig). 2. 0,02 n-Natronlauge. 3. a) 0,9 g K_3FeCy_6 , in Wasser gelöst und zum Liter aufgefüllt. b) 21,0 g K_2HPO_4 und 63,75 g K_3PO_4 , in H_2O gelöst und zum Liter aufgefüllt. Vor Gebrauch werden a und b 1:1 gemischt. 4. Eine 20%ige Lösung von reinstem Zinksulfat wird unmittelbar vor Gebrauch mit festem KJ, entsprechend einer 2,5%igen KJ-Lösung, versetzt. Nur 1 Tag haltbar. 5. 20 Vol.-%ige Phosphorsäure. 6. 0,001 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. 7. 0,25%ige Stärkelösung. Ausführung: Eine Reagensgläserreihe [plus 3 Blindwerten⁴⁾] wird mit je 1 ccm (2) beschickt. Mittels geeichter Sahlipipetten mit langem Saugrohr werden 0,02 ccm Blut (Plasma, Serum usw.) eingemessen. Zu allen Röhrchen gibt man 1 ccm (1)

¹⁾ J. C. Morgan und E. J. King, a. a. O. — ²⁾ Biochem. Ztschrft. 135, 46 (1923); 137, 92 (1923); vergl. diese Ztschrft. 68, 317 (1926). Akiji Fujita und Danzo Iwatake, Biochem. Ztschrft. 242, 43 (1931). — ³⁾ Mikrochemie 15, 111 (1934). (Für Blut kleiner Tiere, Zuckerbestimmung in der Augenlinse usw.). — ⁴⁾ Gebördelte Wassermannröhrchen 65 × 16 mm.

und stellt sie auf 3 Minuten in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur filtriert man durch Trichterchen¹⁾, die einen mit heißem Wasser gewaschenen Wattebausch enthalten, in Hagedorn-Jenseneprouvetten. Die Wassermanngläschen werden 3mal mit je 1 ccm heißem Wasser auf das Filter ausgespült. Man läßt abtropfen, drückt die Watte mit feinem Glasstab aus und pipettiert in jedes Kölbchen 2 ccm (3). Die Proben kommen auf 20 Minuten ins siedende Wasserbad. Nach dem Abkühlen werden 1 ccm (4) und 1 ccm (5) zugesetzt. Aus einer Mikrobürette wird mit (6) nach Zutropfen von etwas (7) auf Farblos titriert. [(ccm Leerwert) — (ccm Vollwert)] $\times 174 = \text{mg-}\frac{0}{100}$ Zucker in der Probe. (Tabelle im Original.)

Pflanzenphysiologische Chemie. F. Bilger, W. Halden und M. K. Zacherl²⁾ bearbeiteten die Ergosterin- und Gesamtsterinbestimmung in der Hefe. 1. Die Freilegung der Sterine kann a) durch Verseifung mit 25 $\frac{0}{100}$ iger wäßriger Kalilauge erfolgen³⁾, wenn nur ein Teil der Gesamtsterine erfaßt werden soll. Zum Ausschütteln wurde Petroläther (K. P. unter 60 $^{\circ}$) verwendet und die Extrakte wurden kurz mit wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet. b) Der gravimetrischen Gesamtsterinbestimmung muß eine alkoholische Verseifung vorangehen: Von der feuchten Hefe wägen die Verfasser je nach Lipoidgehalt Mengen von 0,2—2 g (entsprechend 1—4 mg Sterin in der Probe) in Reibschalen aus und verreiben sie mit der gleichen Gewichtsmenge Seesand. Gleichzeitig wird eine „Feuchtwertbestimmung“ (siehe unten) ausgeführt. Man spült quantitativ mit 1—2 ccm Wasser und 20 ccm 5 $\frac{0}{100}$ iger alkoholischer Kalilauge in einen Kolben mit Kühllansatz, dessen Schliff mit Alkohol befeuchtet wird. Man verseift 5 Stunden auf stark siedendem Wasserbad. Die Endflüssigkeit wird unter Verdünnung mit 20 ccm Wasser 5mal mit je 40 ccm Petroläther geschüttelt. Die Extrakte werden mit Na₂SO₄ getrocknet, der Petroläther wird abdestilliert. c) Zur direkten Extraktion der Gesamtlipide dient das Verfahren von G. Gorbach⁴⁾, am besten vor colorimetrischen und photometrischen Methoden. Vorher wird die lipoidreiche, feuchte Hefe in gekürzten Reagensgläsern (nach Toluolzusatz unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad) durch 12 bis 24stündiges Stehen bei Zimmertemperatur autolysiert. Die bei 40—60 $^{\circ}$ im Vakuumexsiccator getrockneten Proben werden in Reibschälchen (vor allem bei fettreichen Hefen) vorsichtig zerrieben. Man wiederholt Trocknung und Zerreiben bis zum Verschwinden des Toluolgeruchs. Je nach erwartetem Ergosteringehalt werden 20—150 mg auf einem Filterschälchen 2 Stunden bei 40—50 $^{\circ}$ im Vakuumexsiccator getrocknet, dann in Stielwägegläsern frühestens nach 5 Minuten gewogen. Nach neuerlicher Vakuumtrocknung (30—40 Minuten) wird Filterschälchen + Probe wie oben gewogen. Nach rund 2stündiger Extraktion und Vakuumtrocknung stellt man das Extraktkölbchen in ein cylindrisches Glasgefäß (Boden-

¹⁾ Rohr oben verengt. — ²⁾ Mikrochemie 15, 119 (1934); ältere Literatur im Original. — ³⁾ A. Heiduschka und H. Lindner, Ztschrft. f. physiol. Chem. 181, 15 (1929). — ⁴⁾ Mikrochemie 12, 161 (1933); vergl. diese Ztschrft. 96, 368 (1934).

durchmesser 25 mm, Höhe 55 mm). Das Kölbchen füllt man halb mit C_6H_6 , $CHCl_3$ - oder $CHCl=CHCl$ und gibt eine bis an den Zylinderrand reichende Siedecapillare hinein. Man erhitzt auf elektrischer Heizplatte vorsichtig zum Sieden und gießt den Kölbcheninhalt quantitativ in einen 10 ccm-Meßkolben (3–4mal). 2. Bestimmungsmethoden¹⁾: a) die Colorimetrie in Benzollösung mittels der Liebermann-Burchardschen Reaktion²⁾ kann noch in einen gewöhnlichen Colorimeter mit 10 ccm Lösungsmittel und einer Sterinmindestmenge von 0,25 mg erfolgen. Auch Bestimmung im Ätherextrakt ist gegen Naphtholgrün B gut ausführbar³⁾. b) Gravimetrische Gesamtsterinmikrobestimmung mittels Digitonins⁴⁾: Nach der alkoholischen Verseifung (b) wird der Petrolätherrückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird in einem 15 ccm-Zentrifugenglas auf solches Volumen eingengt, daß je 1 ccm Alkohol rund 1 mg Sterin entspricht. Gegen den Boden des schräg in schwach siedendem Wasserbad stehenden Gläschens wird durch eine Capillare ein langsamer CO_2 -Strom geleitet. Die heiße Digitoninlösung⁵⁾ wird in die heiße Probelösung eingetroppt. Nach 1 Stunde wird der erkaltete Niederschlag auf ein Schottfiltrerröhrchen übergesaugt⁶⁾. Gegen Ende wird wenig Caminademischung (siehe oben) zugesetzt. Man spritzt abwechselnd mit dieser und einigen Tropfen Alkohol ab (Federchen), trocknet 15 Minuten bei 105–110° im Trockenblock, legt das Röhrchen 15 Minuten neben und 5 Minuten in die Waage

und wägt. $\frac{\text{Digitonid}}{4} = \text{Sterin in der Probe.}$ c) Sterinbestimmung

mittels Pulfrichphotometers⁷⁾ (z. B. reines Ergosterin in $CHCl_3$): Man gibt zu 10 ccm Probelösung 2 ccm Essigsäureanhydrid und 2 ccm einer Mischung von 9 Teilen Essigsäureanhydrid und 1 Teil konz. Schwefelsäure. Nach Umschütteln stellt man das Gemisch auf 15 Minuten an einen völlig dunklen Ort in ein Wasserbad von 18°. Die Färbung bleibt nachher 5 Minuten konstant. Photometrie mittels Filter S 61, Schichtdicke 10 mm. [Eichkurve und Tabellen im Original⁸⁾]. Die nach obigen Methoden erhaltenen Werte beziehen sich auf Trockensubstanz. Zur Ermittlung des „Feuchtwerts“ werden 30–60 mg feuchter Substanz

¹⁾ Siehe auch A. Wasitzky, Mikrochemie 14, 289 (1934). — ²⁾ C. Liebermann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1803 (1885). Hans Burchard, Dissertation, Rostock 1889. — ³⁾ Siehe A. Heiduschka und H. Lindner, a. a. O. — ⁴⁾ Siehe Rudolf Mancke, Biochem. Ztschrft. 231, 103 (1931); vergl. diese Ztschrft. 94, 441 (1933). O. Mühlbock und C. Kaufmann, Biochem. Ztschrft. 233, 222 (1931); vergl. diese Ztschrft. 94, 440 (1933). — ⁵⁾ Von Digitonin Merck (bei 100° getrocknet) wird in 90%igem Alkohol unter schwachem Erwärmen eine 1%ige Lösung bereitet: Auf je 1 mg Sterin rund 0,5 ccm Reagens. (Mühlbock und Kaufmann, a. a. O.) — ⁶⁾ Auf der Sinterplatte liegt eine dünne Asbestschicht, darüber etwas Glaswolle. Vorbehandlung mit Chromschwefelsäure, $\frac{1}{2}$ Liter Wasser und Roger Caminade-Mischung [Bull. de la soc. de chim. biol. 4, 601 (1922)]; durch Chem. Zentrbl. 95, II, 516 (1924): 73 Teile Aceton, 18 Teile Wasser, 9 Teile absoluter Alkohol. — ⁷⁾ Siehe auch C. Urbach, Stufenphotometrische Absorptionsbestimmungen in der medizinischen Chemie (1932). — ⁸⁾ Erfassungsgrenze 0,025 mg Ergosterin in 10 ccm, entsprechend 0,17–0,20% Sterin bei Einwägen von 125–150 mg Trockenhefe.

in ein Pt-Schiffchen mittels Mikrowägegläschens eingewogen und im Mikroexsiccator von F. Pregl¹⁾ bei 105—110° 1 Stunde im Vakuum getrocknet. 20 Minuten nach Einstellen des Schiffchens in das Wägegläschen wird zum zweitenmal gewogen. Die Verfasser ziehen Vorbehandlung 1c mit anschließender Behandlung 2a, besser 2c, vor. 3. Die Farbreaktion nach O. Rosenheim²⁾ und Irvine H. Page³⁾ ermöglicht nach den Verfassern — aber nur nach Freilegung 1c — bloß eine annähernde Ergosterinbestimmung auf colorimetrischem Wege. Stufenphotometrisch ist die Reaktion bisher nicht anwendbar. Für geringe Ergosterinkonzentrationen ist nur reines symmetrisches Trans-Dichloräthyl⁴⁾ zu verwenden. Fehlerquellen: Vorgeschichte des Ergosterins; Begleitsubstanzen⁵⁾ scheinen nicht zu stören.

Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen. L. Rosenthaler⁶⁾ beschreibt als mikroskopische Krystallfällungen 1. einige Silicofluoride von Alkaloiden: Codein: Meist verzweigte Büschel von Nadeln, Spießen, Stäben und dreieckigen Tafeln, die nach einer Seite verjüngt sind und mit dieser an der Verzweigungsstelle aufsitzen⁷⁾. Pantocain: Zuerst Federn und Spieße, dann mehreckige Tafeln von meist unregelmäßigem Umriß⁷⁾. Stovain: Schmale, sechseckige, nach oben und unten verjüngte Tafeln und Prismen [charakteristisch⁷⁾]. Außerdem von Chinin, Diocain, Psicain, Strychnin. Die meisten Lokalanästhetika geben keine Fällungen. 2. Veramon reagiert mit folgenden Barbitursäurefällungsreagenzien⁸⁾ positiv: Cu-Pyridinlösung nach J. J. L. Zwikker⁹⁾ und Ammonphosphat; negativ mit Bleiessig, Thalliumacetat, Jod und Brom. 3. Isopropylantipyrin (z. B. in Saridontabletten-Hoffmann-La Roche) in verdünnt salzsaurer Lösung gibt mit $K_2Cr_2O_7$ zuerst Tropfen, dann Nadeln, Spieße, Stäbe, zum Teil Rosetten⁷⁾; mit Lösung von Reineckesalz zuerst eine amorphe Fällung, dann Büschel feiner verzweigter Fäden, Grenzkonzentration 1:4000; mit [Tetranitrito-Diammino-Kobalti-]-Kalium verzweigte Büschel gekrümmter Fäden⁷⁾, Grenzkonzentration 1:1000. Außerdem sind Fällungen mit $NaClO_4$ und KJ beschrieben. Die Fällung mit $SnCl_2 + KJ$ siehe unter „Anorganisch. Qualitativ¹⁰⁾.“

P. Haas.

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 75 (1930). — ²⁾ Biochemical Journ. **23**, 47 (1929). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. **220**, 420 (1930). — ⁴⁾ Fallweise von Schering-Kahlbaum hergestellt (K. P. 59—61°). — ⁵⁾ Siehe dagegen H. Wieland und G. A. C. Gough, Ann. der Chem. **482**, 36 (1930). — ⁶⁾ Mikrochemie **14**, 363 (1933/34). — ⁷⁾ Mikrophot. im Orig. — ⁸⁾ L. Rosenthaler, Apoth. Ztg. **48**, 793 (1933). — ⁹⁾ Pharm. Weekbl. **68**, 975 (1931). — ¹⁰⁾ Vergl. diese Ztschrft. **102**, 280 (1935).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 102. Band.

Namenverzeichnis.

- Abbott, F. D. Deformation von Kautschukartikeln 454.
- Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden Lfg. 440. 69.
- Abildgaard, J. siehe Schou, S. A.
- Abresch, K. Apparat zur quantitativen Bestimmung eines Kations mit der Stromstärke-Spannungskurve 390.
- Accardo, A. siehe Azzarello, E.
- Acree, S. F. siehe Hughes, Elizabeth E.
- Ahmad, B. Bestimmung von Vitamin C 153.
- Ahrens, C. Bestimmung der säureunlöslichen Bestandteile in Rohphosphaten 226.
- Akatsuka, K. siehe Fairhall, L. T.
- Alexandrow, A. Bestimmung geringer Calciumcarbidmengen in Schlacken 315.
- Ambler, H. R. Eignung der Phosphorpipette zur gasanalytischen Sauerstoffabsorption 429.
- Ambler, H. R. und Sutton, T. C. Bestimmung der Verunreinigungen von technischem Kohlenoxyd 429.
- Amelink, F. Mikrochemischer Nachweis von Alkaloiden 67.
- Anderson, C. W. Bestimmung der in Lot, reinem Zinn, Blei und in Weißmetallen enthaltenen kleinen Mengen von Antimon 125.
- Angla, B. siehe Sabatié, A.
- D'Ans, J., Pohle, F. und Schuppe, W. Citronensäurelöslichkeit der Phosphate 229.
- Antweiler, H. J. Die Anwendung der polarographischen Methode in der analytischen Chemie 385.
- Appelius, W. und Keigueloukis, L. Unterscheidung von Catechu, Gambir und Kino 455.
- Atanasiu, J. A. und Velculescu, A. J. Über die potentiometrische Phosphatbestimmung 344.
- Audidier, H. siehe Taboury, M. F.
- Audubert, R. Potentiometeranordnung bei Titrationsapparaturen 345.
- Ausschuß für bakteriologische Technik der Gesellschaft Amerikanischer Bakteriologen. Nachweis von Ammoniak 279.
- Austin, W. R. Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten 224.
- Azzarello, E. und Accardo, A. Schnellbestimmung des Kupfers in Weißmetallen 124.
- Baader, A. Flammpunktsprüfung und Bedeutung des Flammpunkts als Sicherheitsmerkmal 40. — Flammpunktsprüfer mit elektrischer Heizung und Zündung 40.
- Bach, D. Bestimmung des Ammoniaks in biologischen Flüssigkeiten (Harn, Blut, Peptonlösungen) 40.
- Bacharach, A. L. und Smith, E. L. Chemische Auswertung der Vitamine 219.
- Baert, C. G. siehe Offerhaus, C.
- v. Baeyer, A. und Villiger, V. Herstellung von Benzopersäure 144.
- Balarew, D. Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen II 241. — Untersuchungen über die innere Adsorption 241. — Methodik der Bearbeitung, bzw. Untersuchung der gewichtsanalytischen und der analytisch-chemischen Fragen 242. — Dimensionen der Elementarkryställchen 244.
- Aufwachsen der Krystallkeime von Niederschlägen 244, 245. — Innere Adsorption fremder Ionen und Verunreinigung der Niederschläge 248.
- Stöchiometrische Zusammensetzung von Salzkristallen 252.
- Hydrolyse von Krystallpulver beim Erhitzen an der Luft und im Vakuum 252. — Weggehen von HCl aus einem aus einer HCl enthaltenen Lösung abgeschiedenen BaSO₄-Präparat 253. — Untersuchung des

- Fällungsprozesses 257. — Schichtenstruktur der verunreinigten NH_4Cl -Kristalle 258. — Löslichkeit und Korngröße von Salzkristallen 258, 259. — Ideal gebaute Kristalle und thermodynamisches Gleichgewicht 260, 261. — Zur Kenntnis der inneren Adsorption in Salzkristallen III. Einschließen von Zinksulfid in Kupfersulfid 408. — Mitfällen von Zinksulfid und Mangansulfid 411. — Röntgenographische Untersuchungen des Systems $\text{HgS} \cdot \text{CdS}$ 411.
- Balarew, D. und Kaluschewa, Anna. Innere Adsorption von fremden Ionen an Salzkristallen 247, 248.
- Balarew, D. und Karabaschew, N. Aufwachsen von Kristallkeimen von Niederschlägen 244. — Untersuchungen über die Temperatur des Beginns der Grauglut 253.
- Balarew, D. und Paraskow, B. Die Natur des Einschließens von Zinksulfid in Kupfersulfid 408.
- Baldeschwieler, E. L. Bestimmung des Sulfidschwefels in alkalischen Lösungen 204. — Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk 449.
- Baljuk, S. T. siehe Schukowskaja, S. S.
- Ballet, J. siehe Thomas, E.
- Bamberg, K. Bewertung der phosphorsäurehaltigen Düngemittel auf Grund ihrer Löslichkeit in Citronen- und Salpetersäure 229.
- Barber, C. L. Bestimmung kleinster Mengen von Antimon in Lot 125. Analyse 438.
- Barceló, J. Verwendung von Benzindinkomplexen in der quantitativen Baril, R. siehe Urbach, C.
- Baroni, E. Nachweis von Fluor in gläsernen Gerätschaften 64.
- Baroni, G. Direkte und indirekte Bestimmung des Stickstoffs im Sericin 41.
- Barr, G. und Thorogood, A. L. Bestimmung der Viskosität von Teer 135.
- Basset, H. Bestimmung von Calcium 415.
- Bauer siehe Travers, A.
- Baumann, E. J. und Metzger, Nannette. Darstellung von Vitamin C 155.
- Baumgarten, G. siehe Danckwortt, P. W.
- Bawden, A. T. siehe Foulk, C. W.
- Beans, H. T. und Kiehl, S. J. Herstellung von Metaphosphat aus Natriumorthophosphat 422.
- Begheyn, M. A. siehe van Heurn, F. C.
- Behrens, B. und Behrens, H. O. Bestimmung von Blei in Organen 4.
- Behrens, H. und Kley, P. D. C. Erkennung von Phenolen 362.
- Behrens, H. O. siehe Behrens, B.
- Benaglia, A. siehe Tui, F. W. C.
- Benedetti-Pichler, A. und Schneider, F. Mikrodruckflasche 84.
- Benedicks, C. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 201.
- Bennett, A. H. Titration von Vitamin C in Citronen- und Orangensäften 220.
- Bennett, A. H. und Tabbert, D. J. Bestimmung von Vitamin C in Citronensaft 151.
- Bennewitz, K. und Kellner, E. Einfaches Verfahren zur pH-Bestimmung mittels Glaselektroden 1.
- Benz, H. siehe Ruggli, P.
- Beránek, Z. siehe Šimek, B. G.
- Berlie, J. Bestimmung der Ranzigkeit von Mehlen und Grießen 370.
- Bessey, G. E. Bestimmung des Gehaltes an freiem Kalk in Portlandzement 314.
- Bessey, O. A. siehe Waugh, W. A.
- Bessey, O. A. und King, C. G. Bestimmung von Vitamin C in pflanzlichen und tierischen Geweben 151.
- Beuerle, R. Analyse von Druckfarben 313.
- Beyer, Anneliese siehe Lindner, K.
- Bilger, F., Halden, W. und Zacherl, M. K. Bestimmung von Ergosterin und Gesamtsterin in Hefe 462.
- Birch, Th. W., Harris, L. J. und Ray, S. N. Bestimmung von Vitamin C in Nahrungsmitteln 150.
- Bishop, G. siehe Gillam, A. E.
- Bishop, L. R. Bestimmung von Cyan bildenden Glucosiden 53.
- Bishop, W. S. siehe Kemp, A. R.
- Bitskei, J. Über die jodometrische Bestimmung des Kupfers 35.
- v. Bittera, N. Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in Rhodaniaphosphat 228.

- Blackie, W. J. Chemie des Diterpens Dacren 145.
- Le Blanc, F. J. siehe Burlage, H. M.
- Blank, E. W. Verwendung von Borax zur qualitativen Analyse 438.
- Bliss, A. R. siehe Pabst, M. L.
- Bliss jun., A. R., Davy, E. D., Blome, W. H., Chamberlin, N. T., Morrison, R. W. und Grantham, R. I. Untersuchung eines Gehaltsbestimmungsverfahrens für die campherhaltige Opiumtinktur 383.
- Bliss jun., A. R., Davy, E. D., Rosin, J., Blome, W. H. und Morrison, R. W. Bestimmung des Morphins in Opium 376.
- Bliss jun., A. R., Pabst, M. L., Morrison, R. W. und Prather jun., E. O. Bestimmung des Ölharzes in Drogen 146.
- Blome, N. Einfluß der Zeitdauer der Abkühlung der Konverterschlacke auf den Gehalt an citronensäurelöslicher Phosphorsäure 229.
- Blome, W. H. siehe Bliss jun., A. R.
- Bodendorf, K. Bestimmung der Sauerstoffzahl in ätherischen Ölen 143. — Herstellung von Benzopersäure und deren Verhalten 144.
- Bodnár, J. und Karell, A. Bestimmung von Wismut in Organen 65.
- Boehm, W. Bestimmung von Blei in gemischten Lötzinn- und Weißmetallrückständen 128.
- Böttger, W. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl mit dem Carbometer 199, 201.
- Bond, G. R. Schnellbestimmung von Mercaptanen 218.
- Bonsignore, A. siehe Martini, E.
- Boratyński, K. Über die colorimetrische Bestimmung des Orthophosphats in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphaten 421.
- Bordeianu, C. V. Bestimmung kleiner Wismutmengen in Gegenwart von Chlor-Ion 43.
- Borgstrom, P. und Reid, E. E. Bestimmung von Mercaptanen 218.
- Bosse, G. Bestimmung des Kautschuks in Pflanzen 447.
- Bossuyt, V. siehe Fosse, R.
- Bougault, J. und Leboucq, J. Bestimmung von Formaldehyd in Methylolen 129.
- Bourquin, Anne und Sherman, H. C. Bestimmung von Vitamin B₂ 149.
- Braendle, H. A. siehe Wiegand, W. B.
- Branham, J. R. und Shepherd, M. Bestimmung von Äthan nach der Explosionsmethode unter Zumischung von Sauerstoff oder Luft 430.
- Bray, W. C. siehe Noyes, A. A.
- Bresser, A. Bestimmung von Äthylurethan 275.
- Bridgeman, O. C. und Molitor, J. C. Einfluß der Temperatur auf die Bestimmung des Harzgehaltes in Benzenen 310.
- Bright, H. A. und Fowler, R. M. Maßanalytische Bestimmung von 8-Oxychinolin 366.
- Brigalow, G. Fällung von Eisen und Aluminium als Hydroxyde 119.
- British Fuel Research Board. Gas calorimeter für geringe Gas-mengen 115.
- Brockmann, H. Verwendung von Mikrocolorimetern zur Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 72, 78.
- Brown, C. T. siehe Caley, E. R.
- Brückner, J. Nachweis von Ergosterin 158.
- Budde, H. siehe Danckwortt, P. W.
- Bunte, K. und Ludewig, W. Bestimmung des Ausgasungsgrades von Koksen 297.
- Burlage, H. M., Jacobs, M. L. und Le Blanc, F. J. Gehaltsbestimmung von Samen Strychni 238.
- Busse, F. W. und Doggett, W. B. Viscositätsmessung von Kautschuklösungen 447.
- Cain, J. R. und Maxwell, L. C. Indirekte Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 202.
- Caley, E. R., Brown, C. T. und Price, H. P. Schnellbestimmung geringer Mengen Natrium 119.
- Callan, T. und Strafford, N. Analyse organischer Gummivulkanisationsbeschleuniger 451.
- Calvert, E. G. B. Bestimmung von Zucker in Blut 59.
- Campbell, H. L. siehe Sherman, H. C.
- Mc Cance, R. A. und Shipp, H. L. Colorimetrische Bestimmung von Natrium in biologischem Material 457.
- Mc Cann, D. C. siehe Waldbauer, L.

- Carey, M. W., Green, L. W. und Schoetzow, R. E. Bestimmung kleiner Mengen Aldehyd in Äther 128.
- Carlberg, J. Bestimmung der Kohlensäure 396. — Siehe auch Kauko, Y.
- Carli, B. siehe Garelli, F.
- Carreró, J. G. siehe Montequi, R.
- Chabre, P. siehe Chevallier, A.
- Chaikina, S. E. siehe Grigorjeff, P. N.
- Chamberlin, N. T. siehe Bliss jun., A. R.
- Chaney, L. V. siehe Schulze, W. A.
- Chang, T. C. und Tseng, Ch. L. Nachweis von Natrium nach der Uranylmethode 440.
- Chapman, A. Ch. Bestimmung der Gerbstoffe in Catechu und Gambir 456.
- Chemiker-Ausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 199, 201.
- Cheramy, P. Bestimmung von p-Aminobenzoessäureestern 187.
- Cheraskowa, Eugenie und Weissbruth, L. Eine neue Methode zur Trennung und Bestimmung von Schwefel und Selen 353.
- Cherbuliez, E. und Herzenstein, Anna. Bestimmung Jod verbrauchender Schwefelverbindungen, des Sulfid-Ions und des in Schwefelwassern neben dem Schwefelwasserstoff vorkommenden Thiosulfat-Ions 208. — Zusammensetzung des Schwefelwassers von Pistany 210.
- Chevallier, A. und Chabre, P. Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin A 75.
- Chirnoagă, E. Das Titrieren der Jodide in An- oder Abwesenheit von Chloriden und Bromiden mit Jodstärke als Indikator 339.
- Chlopin, N. J. Elektrometrische Schnellmethode zur Manganbestimmung im Wolframstahl 263.
- Chu siehe Travers, A.
- Clark, E. P. Optisches Verhalten von Deguelin 137.
- Clevenger, J. F. Untersuchung von Gummiharz und ätherischem Öl von *Asa foetida* 146.
- Cobb, J. W. Dissoziation von Aluminiumsulfat 415.
- Cocks, L. V. und Salway, A. H. Bestimmung des Gehalts von Rohglycerin an Trimethylenglykol 54.
- Coffin, C. C. Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung 198.
- Colombo, G. Stickstoffbestimmung im Kjeldahlapparat 40.
- Mc Connell, F. J. siehe Wilsdon, B. H.
- Cook, W. A. siehe Ficklen, J. B.
- Cool, R. D. Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 293.
- Mc Coord, A. B. und Luce-Clausen, E. M. Bestimmung von Vitamin A im Blutserum und in Organen 73.
- Costeanu, Rodica N. Nachweis und Bestimmung des Goldes mit Hilfe von Kohlenoxyd 336.
- Cotti, A. Bestimmung des Mangans in Gußeisen 16.
- Coufalík, F. siehe Šimek, B. G.
- Coulson, E. A. siehe Morgan, G. T.
- Cuvelier, B. V. J. Niederschlagscolorimetrie. Einfluß von NH_4Cl auf die Löslichkeit von $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$ und von $(\text{Co} \cdot \text{Zn})\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 16.
- Dalmer, O. siehe Moll, Th.
- Dalmer, O., v. Dobeneck, P., Domagk, G. und Laquer, F. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 71, 77.
- Damsgaard-Sørensen, P. Titrimetrische Phosphorsäurebestimmung in Calcium enthaltenden Lösungen 357.
- Danckwortt, P. W., Budde, H. und Baumgarten, G. Wertbestimmung von Derriswurzeln 137.
- Danckwortt, P. W. und Höll, K. Bestimmung von Blei in Organen 4.
- Dansi, A. und Sempronj, A. Untersuchungen über ein Reagens der Enolform 363.
- Dastur, R. H. und Samant, K. M. Kohlenhydratbestimmung in Blättern 59.
- Davidson, W. M. Bestimmung der Giftigkeit der Bestandteile der Derriswurzel 137.
- Davies, A. W. Bestimmung von Vitamin A in der Leber und anderen Organen 72.
- Davies, D. R. und Davies, W. C. Einfluß des Pyrophosphats bei der Bestimmung des Orthophosphat-Ions 427.
- Davies, W. C. siehe Davies, D. R.
- Davy, E. D. siehe Bliss jun., A. R.
- Declerck, A. siehe Dumont, P.

- Demole, V. Nachweis von Vitamin C 154.
- Depew, H. A. Abriebtest von Kautschuk 454.
- Deuss, J. J. B. Untersuchungsverfahren für Plantagenkautschuk in Niederländisch-Indien 446.
- Déverin, L. siehe Strzyzowski, C.
- v. Dobeneck, P. siehe Dalmer, O.; Moll, Th.
- Doggett, W. B. siehe Busse, F. W.
- Dolch, M. Systematische Brennstoffuntersuchung zur Schaffung von Grundlagen zur rechnerischen Durchdringung der Kohlenumsetzung im Betrieb 294.
- Domagk, G. siehe Dalmer, O.; Moll, Th.
- Dominikiewicz, M. und Kijewska, M. Volumetrische Bestimmung des Bleis in Lösungen von basischem Bleiacetat 443.
- Donaldson, E. D. Elektrolytische Bestimmung von Blei und Zink in Kautschukmischungen 450.
- Dongescu, A. Messungen der in Explosionsmotoren auftretenden Flammentemperaturen 311.
- Drees, K. und Kowalski, G. Beurteilung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen 296.
- Drevon, B. siehe Leulier, A.
- Droste, W. Konsistenzmessungen streichbarer Anstrichfarben 312.
- Drumm, P. J. siehe Reilly, J.
- Drummond, J. C. siehe Gillam, A. E.
- Dubosc, A. Untersuchung von Naturkautschuk 446.
- Dubowitzki, A. M. und Krjutschkow, N. I. Gasanalysator zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung von Gasen 428.
- Dubrisay, R. Wirkung pulverförmiger Stoffe auf die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit Ammoncitrat 233. — Einfluß von porösen oder staubförmigen Stoffen auf den Ablauf einer chemischen Reaktion 233.
- Dubský, J. V. und Trtílek, J. Mercurimetrische Bestimmung von Jod 285.
- Dubský, J. V., Trtílek, J. und Okáč, A. Makro- und Mikronachweis der salpetrigen Säure 282.
- Dufilho, E. Analyse von Bleiarсенat 357.
- Dumont, P. und Declerck, A. Untersuchung der Hofmannschen Isonitrilreaktion 289.
- Dunagan. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Zement 313.
- Duncan, I. J. und Dustman, R. B. Bestimmung von Cumarin in Pflanzenmaterial 60.
- Dunkel, Th. Citronensäurelöslichkeit der Thomasschlacken-Phosphorsäure 228.
- Dunn jun., E. J. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Pigmenten und ähnlichen Pulvern 312.
- Dustman, R. B. siehe Duncan, I. J.
- Dwořak, L. Verminderung des Gehaltes an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure beim Lagern der Rhenianaphosphate 228.
- van Eck, P. N. Bestimmung von Furfurol 52.
- Eder, R. und Sack, A. Bestimmung der Glycyrrhizinsäure in Radix und Succus Liquir 319.
- Eder, R. und Stucki, W. Bestimmung des Morphins im Opium 376, 377.
- van Eekelen, Marie. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 75. — Siehe auch Emmerie, A.
- Egloff, G., Morrell, J. C. und Truesdell, P. Färbung von Kraftstoffen 310.
- Eisner, A. und Wagner, E. C. Änderung der Acidität einer Borsäurelösung 356.
- Ekkert, L. Reaktion des Papaverins 383.
- Ekman, E. und Samyschlayewa, A. Untersuchung ätherischer Öle mit der Quarzlampe 142.
- Elbert, J. J. siehe Stähler, A.
- Ellburg, J. siehe Lundin, H.
- Emmerie, A. und van Eekelen, Marie. Bestimmung von Vitamin C in Blut, Harn und Milch 152.
- Erdélyi, J. siehe Rosenthal, E.
- Erk, S. Flammprüfungen 39.
- Ervin, H. O. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Benzin oder Gasolin 311.
- Fairhall, L. T. und Akatsuka, K. Verhalten des Bleichromatniederschlags gegenüber Essigsäure bei der Bestimmung von Blei 5.
- Fajans, K. Maßanalytische Bestimmung von Jod-Ionen 212.

- Fedorova, Olga S. Nachweis von Perchlorat 284, 285. — Nachweis von Perchlorat in Salpeter 288.
- Feldmann, Rosalia Wladimirowna. Zur Frage der quantitativen Bestimmung des Caesiums in Form von Caesium-Wismutjodid 102.
- Fenner, Cl. N. Bestimmung von Blei, Uran und Thorium in Uran-mineralien 81.
- Fernández, O. siehe Folch, R.
- Ficklen, J. B. und Cook, W. A. Empfindlichkeit der Persalpeter-säurereaktion zum Nachweis von Benzol 290.
- Filosofov, A. Bestimmung von Eisenoxyd in Portlandzement 64.
- Fink, W. und Gross, P. Messung der Leitfähigkeit beliebiger, auch nichtwäßriger Lösungen 39.
- Fleck, H. R. siehe Sage, C. E.
- Fleck, H. R., Greenane, F. J. und Ward, A. M. Maßanalytische Bestimmung von 8-Oxychinolin 366.
- Fleming, W. R. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 203.
- Floderer, I. siehe Schulek, E.
- Følling, A. Bestimmung der Phosphate in tierischem Material 458.
- Foerster, M. P. Analyse von Lagermetall 121.
- Folch, R. und Fernández, O. Anwendung des Ferrosulfats und Bromwassers zum Nachweis einiger substituierter Phenole 292.
- Fosse, R. und Bossuyt, V. Colorimetrische Bestimmung von Alantoin 365.
- Foulk, C. W. und Bawden, A. T. Bestimmung von Mangan 264.
- Foulk, C. W. und Pappenhausen, L. A. Verwendbarkeit von metallischem Silber als Standard in der volumetrischen Analyse 353.
- Fowler, R. M. siehe Bright, H. A.
- Fox, D. L. Nachweis von Blausäure mit Jodsilber 53.
- Freise, F. W. Perubalsam 320.
- Frer, M. Verwendung der Mikroanalytischen Methode von Pregl zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bei explosiven Flüssigkeiten 289.
- Freund, M. und Thamm, St. Beurteilung von Motorenschmierölen 299.
- Freytag, H. Unterscheidung von Catechu, Gambir und Kino 455.
- Fridericia, L. S. siehe Lund, H.
- Friedrich, A. und Rapoport, S. Mikrobestimmung von Acetylgruppen 362.
- Froboese, V. Eiervervälschung 369.
- Frodl, F. Jodometrische Phosphorsäurebestimmung in Ernteprodukten und Ackerböden 235.
- Fuchs, P. Bestimmung von Glycerin nach der Acetinnmethode 54.
- Fucke, H. siehe Klinger, P.
- Fujita, A. und Iwatake, D. Bestimmung von Zucker in Blut 461.
- Fujiwara, H. Farbenreaktionen von Strychnin und Strychninnitrat 238.
- Gabbe, E. Bestimmung von Vitamin C im Blutserum 151.
- Galfajan, G. Bestimmung des Gesamtschwefels in Erzen 215.
- Gallego, M. siehe Montequi, R.
- Gardner, W. H. siehe Whitmore, W. F.
- Garelli, F. und Carli, B. Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe 50. — Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe 50.
- Garner, T. L. Prüfung von Kautschuk-Rußen 453.
- Gawrilow, N. N. und Weissbrut, L. A. Kennzeichnung der Torfe nach ihrer Neigung zur Selbstentzündlichkeit 297.
- Gehman, S. D. und Ward, J. S. Mikrobidimeter zur Kautschukbestimmung in Latex 447.
- Georgi, C. D. V. und Telk, C. L. Bestimmung von Rotenon 136.
- Georgi, E. A. Feststellung von fremden Bestandteilen in Gummi und Harzen 453.
- Geret, L. Nachweis von Cumarin 69.
- Gerling, E. K. Gerät zur Bestimmung von Helium und Argon in natürlichen Gasen 437.
- Gersdorff, W. A. Giftigkeit von Deguelin 137.
- Gertler, S. I. siehe Lothrop, R. E.; Paine, H. S.
- Gervay, Wilhelmine siehe Schulek, E.
- Gillam, A. E. Spektrometrische Bestimmung von Vitamin A und Carotin in der Butter 76.
- Gillam, A. E., Heilbron, I. M., Morton, R. A., Bishop, G. und Drummond, J. C. Spektro-

- photometrische Bestimmung von Vitamin A in Butter 75.
- Gillis, E. R. Bestimmung des Schwefelgehaltes in Benzin oder Gasolin 311.
- Glomaud, G. Mikrotitrimetrische Bestimmung von Magnesium 285.
- Goldhammer, H. und Kuen, F. M. Bestimmung von Vitamin A 76.
- Golowaty, R. N. und Sawjalow, P. S. Bestimmung des Schwefels in Hochofenschlacken 221.
- Golowaty, R. N. und Sidorow. Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen 119.
- Gortner, R. A. siehe Pervier, N. C.
- Goudswaard, A. Untersuchung von Blausäure 53.
- Gough, G. A. C. siehe Wieland, H.
- Govaert, F. Halogenbestimmung in organischen Verbindungen 50.
- Graham, J. M. siehe Theis, E. R.
- Gramberg, A. Ermittlung der Temperaturkorrektur bei Heizwertbestimmungen 113.
- Grant, J. Untersuchungen über die Verfälschung von Wasserzeichen 159.
- Grantham, R. I. siehe Bliss jun., A. R.
- Grebel, A. Analyse der Auspuffgase eines Verbrennungsmotors 437.
- Green, L. W. siehe Carey, M. W.
- Greenane, F. J. siehe Fleck, H. R.
- Grigorjeff, P. N. und Chaikina, S. E. Bestimmung von Zuschlägen in Portlandzementen 315.
- Grinling, G. Brutschrank 198.
- Gross, P. siehe Fink, W.
- Großfeld, J. und Peter, J. Erkennung und Nachweis verdorbener Eier 369.
- Grüssner, A. siehe Reichstein, T.
- Güntelberg, E. und Schiödt, E. Aktivitätskoeffizient des Wasserstoff-Ions und Bicarbonat-Ions in KCl- und NaCl-Lösungen 395.
- György, P. siehe Kuhn, R.
- György, P., van Klaveren, F. W., Kuhn, R. und Wagner-Jauregg, Th. Bestimmung von Vitamin B₂ 149.
- Haddock, L. A. Bestimmung von sehr wenig Wismut neben relativ großen Mengen anderer Metalle 45.
- Hähnel, S. und Holmberg, B. Mischindikator 167.
- Halden, W. siehe Bilger, F.
- Hammer, L. siehe Schmidt-Nielsen, S.
- Hanna, N. P. siehe Mease, R. T.
- Hansen, P. A. Die Farbenreaktion des Ammoniaks mit Hypobromit und Thymol 279.
- Happel, J. und Robertson, D. W. Analyse eines trockenen Raffineriegases auf den Gehalt an Äthan, Propan und Butan 429.
- Harris, L. J. siehe Birch, Th. W.
- Hart, R. Bestimmung anorganischer Salze in sulfonierten Ölen 305. — Bestimmung des Gehaltes von sulfonierten Ölen und anderen Produkten an Schwefelsäureanhydrid 307.
- Hartley, G. S. Zusammenhang zwischen der Ionennatur der Kolloidmicellen und derjenigen der an ihnen adsorbierten Indikatorformen 356.
- Hartman, C. C. Bestimmung der unlöslichen Bestandteile in Schellack 374.
- Hartnagel, J. siehe Mohler, H.
- Hauck, F. Untersuchung von Terpentinöl, Terpentinölersatzstoffe, Benzin und aromatische Verbindungen enthaltenden Lösungsmittelgemischen 134. — Siehe auch Weber, H. H.
- Hauser, E. A. und Hünemörder, M. Hilfsapparate zur mikroskopischen Beobachtung der Vulkanisationsfortschritte 452.
- Hauser, E. A., Hünemörder, M. und Miedel, H. Hilfsapparate zur mikroskopischen Beobachtung der Vulkanisationsfortschritte von Kautschuk 452.
- van Hauwaert, Marguerite A. siehe Thomas, A. W.
- Hecht, Fr. Analyse von Uraniniten und Thorianiten 81, 90.
- Hecht, Fr. und Krafft-Ebing, H. Mikroanalyse von Uraniniten 81, 86.
- Hecht, Fr. und Kroupa, Edith. Eine Methode zur Analyse sehr kleiner Monazitmengen 81.
- Hegland, J. M. A. Titrimetrische Untersuchung des Opials 380.
- Heiduschka, A. und Lindner, H. Bestimmung von Sterin 462, 463.
- Heilbron, I. M. siehe Gillam, A. E.
- Hellmann, S. Geräte zur Bestimmung des Kohlenstoffs und disponiblen Wasserstoffs in Brennstoffen 296.

- Hellsing, G. Darstellung von Chrysean 282.
- Hemmes, H. Filtration von Flüssigkeiten 284.
- Hemphill, Martha siehe Morgulis, S.
- Hendrick, J. E. Untersuchung des Wismutgehaltes von raffiniertem Blei 43.
- Henne, A. L. siehe Hubbard, D. M.
- Herbrich, M. J. Entmischungspunkte für Kohlenwasserstoff-Alkoholgemische in Abhängigkeit von der Temperatur 310.
- Herman, B. X. Bestimmung von Stärke als Schlichte 375.
- Hervé, A. Bestimmung von Campher in Celluloid 456.
- Herzenstein, Anna siehe Cherbuliez, E.
- Hessler, N. Bewertung von Steinkohle für den Gas-Kokereibetrieb 294.
- Heumann, K. p-Nitrobenzolazochromotropsäure 283.
- van Heurn, F. C. und Begheyn, M. A. Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren 446.
- Hewitt, L. D. Bestimmung des Schwefels in hochgeschwefelten Stählen 215.
- v. d. Heyden, H. und Typke, K. Bestimmung der Verteerungszahl von Isolier- und Turbinenölen 303.
- Heyrovský, J. und Shikata, M. Polarograph zur Auswertung der Stromstärke-Spannungskurven 390.
- Hinsberg, K. Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. I. Teil. Darstellung der allgemein gebräuchlichen und der wichtigsten quantitativen Methoden 70.
- Hinton, C. L. Ermittlung des Fruchtgehaltes in Marmeladen, Gelees usw. 56.
- Hirsch, P. Die Ausführung der Abderhalden-Reaktion mittels des Eintauchrefraktometers nach Pregl-de Crinis. — Die quantitative Bestimmung der Abwehrfermentwirkung mittels des Interferometers 70. — Siehe auch Tillmans, J.
- Höjer, J. A. Nachweis von Vitamin C 155.
- Höll, K. Über die Bedingungen der Bleichromat-Fällung in der forensischen Analyse 4. — Siehe auch Danckwortt, P. W.
- Hoffman, W. S. Entfernung der Eiweißstoffe und Phosphorsäure bei der Analyse von biologischem Material 460.
- Holmberg, B. siehe Hähnel, S.
- Holme, J. M. siehe Nettles, H. R.
- Holthaus, C. Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl 201.
- Holtz, F., Laquer, F., Kreitmair, H. und Moll, Th. Bestimmung von Vitamin D auf Grund der Heilwirkung der künstlich erzeugten Rachitis 157.
- Homme, J. Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Pyriten und Blenden 215.
- Hooper, D. Bestimmung der Gerbstoffe in Catechu und Gambir 456.
- Hope, H. B. und Ross, Madeline. Potentiometrische Bestimmung des Kupfers in Legierungen 441.
- Horkheimer, P. Bestimmung des ätherischen Öls von *Folia Menthae piperitae* 144.
- Howes, C. C. und Jacob, C. B. Abänderung des analytischen Verfahrens zur Bestimmung des verfügbaren Phosphorsäuregehaltes in Düngemitteln 233.
- Hubbard, D. M. und Henne, A. L. Bestimmung von Fluor in flüchtigen organischen Substanzen 360.
- Hünemörder, M. siehe Hauser, E. A.
- Huerre, R. Bestimmung der Pseudojodzahl von ätherischen Ölen 316.
- Hüttig, G. F. Gültigkeit des Gesetzes der konstanten und multiplen Proportionen 241.
- Hughes, E. B. und Maunsell, A. E. Analyse von Früchten und Fruchtprodukten 54.
- Hughes, Elizabeth E. und Acree, S. F. Bestimmung des Furfurols mit Bromid 52.
- Ievins, A. Der Schwefelgehalt des Leuchtgases als Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten 412.
- Iffinger, H. siehe Peyer, W.
- Ignatenko, F. A. Bestimmung der Stickoxyde in Kokereigasen 222.
- Ionescu-Matiu, A. und Popesco, A. Bestimmung von Arzneimitteln 188.
- Irrera, L. Kaliumzinn II-chlorid zur Wertbestimmung von Kaliumbleichromat 444.
- Ishii, R. siehe Wada, I.

- Issjemin, W. A. Bestimmung von "Kalk und Kieselsäure in Kalksteinen 62.
- van Itallie, L. Bestimmung des Morphins in Opium 378.
- Iwatake, D. siehe Fujita, A.
- Jacob, C. B. siehe Howes, C. C.
- Jacobs, H. R. D. Entfernung von Phosphorsäure und Eiweißstoffen bei der Analyse von biologischem Material 460.
- Jacobs, M. L. siehe Burlage, H. M.
- Jahr, K. F. siehe Jander, G.
- Jander, G. und Jahr, K. F. Verbindungen der Orthophosphorsäure mit Molybdänsäure 425.
- Jocum und Neis. Nachweis von Sulfocellulose 452.
- Johnson, M. Bestimmung des Stickstoffs in Ferrochrom, korrosions- und hitzebeständigen Stählen 359.
- Josephy, B. Bestimmung von Vitamin B₂ 149.
- Jung, F. W. siehe Kester, E. B.
- Junghans, G. Wasserbestimmung in Drogen 384.
- Kabat, E. A. siehe Lehrman, L.
- Kagan, S. Spektroskopische Bestimmung geringster Kohlenoxydkonzentrationen als Kohlenoxydhämoglobin 429.
- Kahle, H. Bestimmung des Wasserdampfgehaltes von Gasen 434.
- Kaisha, N. S. K. Analyse der Derriswurzel 136.
- Kaluschewa, Anna siehe Balarew, D.
- Kameyama, N. und Makishima, S. Trennung kleiner Mengen Wismut von viel Kupfer 47, 48.
- Karabaschew, N. siehe Balarew, D.
- Karell, A. siehe Bodnár, J.
- Kasarinowa, Walentina Alexandrowna siehe Rosanow, S. N.
- Kauko, Y. Beziehung zwischen dem Kohlensäuredruck der Gasmischung und dem pH-Wert der Lösung 394, 395. — pH-Wert der Veibelschen Lösung 397. — Apparat zur Bestimmung der Luftkohlensäure 404, 406, 407.
- Kauko, Y. und Carlberg, J. Praktische Ausführung der Kohlensäure-Bestimmung in Gasmischungen mit Hilfe von pH-Messungen 393, 402.
- Keigeloukis, L. siehe Appellius, W.
- Kelley, G. L. Potentiometrische Titration von Mangan 264.
- Kellner, E. siehe Bennewitz, K.
- Kemp, A. R., Bishop, W. S. und Lackner, T. J. Bestimmung von Kautschuk in schwach vulkanisiertem Kautschuk 452.
- Kerényi, B. siehe Schulek, E.
- Keresztesy, J. C. siehe Williams, R. R.
- Kester, E. B., Schneider, E. J. und Jung, F. W. Zusammenhang zwischen Verkokungseigenschaften von Backkohlen und ihrem Gehalt an löslichen Bestandteilen sowie der Elementaranalyse dieser Kohlen 296.
- Kiehl, S. J. siehe Beans, H. T.
- Kijewska, M. siehe Dominikiewicz, M.
- King, C. G. siehe Bessey, O. A.; Waugh, W. A.
- King, E. J. siehe Morgan, J. C.
- King, E. J. und Stantial, Helen. Bestimmung der Kieselsäure in biologischem Material 459.
- Kinnersley, H. W. und Peters, R. A. Reaktion auf Vitamin B₁ 147.
- Kinnersley, H. W., Peters, R. A. und Reader, Vera. Taubentest für Vitamin B₁ 148.
- van Klaveren, F. W. siehe György, P.
- Kley, P. D. C. siehe Behrens, H.
- Klinger, P. und Fucke, H. Bestimmung des Kohlenstoffs in Stahl mit dem Carbometer 199, 202.
- Kljatschkina, B. Analyse des Opiums 379.
- Knoche, E. siehe Wendehorst, E.
- Knopf, C. L. Geräte zur Bestimmung der Viscosität von Schmierölen 300.
- Kočsis, E. A. Maßanalytische Bestimmung von Jod-Ionen 212.
- Kofler, A. siehe Kofler, L.
- Kofler, L. und Kofler, A. Schmelzpunkte und Krystallformen des Morphins und anderer Opiumalkaloide 381.
- Kofler, L. und Krämer, F. Einfluß der Zerkleinerung der Drogen bei der Bestimmung der ätherischen Öle 144.
- Kofler, L. und Marek, M. Bestimmung des hämolytischen Index der Sarsaparillawurzel 318.
- Kolthoff, I. M. Einschließen von Zinksulfid in Kupfersulfid 408.

- Komarowsky, A. S. und Poluektoff, N. S. Tüpfelreaktion auf Beryllium 281. — Reaktion auf Borsäure 283.
- Komitee für Kautschukchemie der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Standardmethoden zur Analyse von Kautschukwaren 446.
- Komitee zur physikalischen Prüfung der Rubber Division der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur auf den Abriebwiderstand von Kautschuk 453.
- Konishi, M. siehe Ogata, A.
- Koolhaas, D. R. Analyse der Derriswurzel und die Bedeutung des Rotenongehaltes 135.
- Kossendey, F. siehe Zwieg, W.
- Kotljär, J. Ch. Zur Bestimmung des Aluminiums in Konserven 172.
- Kowalski, G. siehe Drees, K.
- Krämer, F. siehe Kofler, L.
- Krafft-Ebing, H. Mikrobestimmung der Phosphorsäure 83. — Siehe auch Hecht, Fr.
- Kreitmair, H. siehe Holtz, F.
- Krjutschkow, N. I. siehe Dubowitzki, A. M.
- Kroll, S. Nachweis von Benzylalkohol im Nelkenöl 145.
- Kroupa, Edith siehe Hecht, Fr.
- Kruber, O. siehe Weißgerber, R.
- Krumholz, P. und Sanchez, J. V. Nachweis von Zink 280.
- Kuen, F. M. siehe Goldhammer, H.
- Kuhn, R. siehe György, P.
- Kuhn, R., György, P. und Wagner-Jauregg, Th. Bestimmung des Vitamins B₂ 149.
- Kuhn, R. und Roth, H. Mikrobestimmung von Acetyl-, Benzoyl- und C-Methylgruppen 362.
- Kunitz, M. siehe Northrop, J. H.
- Kuraš, M. siehe Spacu, G.
- Kurtz, F. E. Anwendung von Selen bei der Phosphor- und Stickstoffbestimmung in Phosphatiden 170, 221.
- Lachele, C. E. Bestimmung kleiner Mengen flüchtigen Sulfidschwefels 206.
- Lackner, T. J. siehe Kemp, A. R.
- Lagerqvist, J. Bestimmung von Paraffin in Kautschukwaren 451.
- Lagneau, Ch. Bestimmung des Citralgehaltes in Citronenöl 317.
- La Mer, V. K. siehe Sherman, H. C.
- Lang, R. Volumetrische Bestimmung von Mangan bei Anwendung der induzierten Oxydation von MnII-salz zu MnIII-metaphosphorsäure 8.
- Lapin, L. N. Eine Wasserstoffsupperoxydreaktion mittels des Diphenylcarbазids 418.
- Laquer, F. siehe Dalmer, O.; Holtz, F.; Moll, Th.; Windaus, A.
- Larmour, H. Mc C. siehe Pierce, S. C.
- Latham, D. S. siehe Russell, W. W.
- Lauffs, A. Colorimetrische Bestimmung von Novocain in Novocain-Cocain-Gemischen 187.
- Leboucq, J. siehe Bougault, J.
- Lederle, P. siehe Mach, F.
- Le Fèvre, R. J. W. und Pearson, J. Reagens auf Aceton 130, 131.
- Léger, E. Gehaltsbestimmung von Zubereitungen aus Strychnosamen 240.
- Lehrman, L. und Kabat, E. A. Bestimmung von Aluminium-, Eisen III- und Chrom III-Ionen mit Hexamethylentetramin 440.
- Leiba, S. P. und Schapiro, M. M. Tüpfelmethode zum Nachweis von Chrom und Molybdän 118.
- Lessjukowa, A. A. siehe Lewitzki, A. J.
- Leulier, A. und Drevon, B. Oxydimorphin 381.
- Levine, V. E. und Richman, E. Antimontrichloridreaktion mit fünfgliedrige monoheterocyclische Ringe enthaltenden Verbindungen 363.
- Lewitzki, A. J. und Lessjukowa, A. A. Serienweise Bestimmung des Kaliums in Pflanzenmaterial 439.
- Lindemann, M. siehe Wieninger, F. M.
- Lindner, H. siehe Heiduschka, A.
- Lindner, K., Russe, A. und Beyer, Anneliese. Bestimmung der Fettalkohole in ihren Sulfonierprodukten 303.
- Lindsey, A. J. und Sand, H. J. S. Elektrodenkombination für die rein elektrolytische Analyse gewisser Legierungen von Antimon, Kupfer und Zinn 124.
- van der Lingen, G. Verwendung eines Gemisches von Natriumsulfit

- und Elon (p-Methylaminophenol-sulfat) zur Reduktion des Phosphormolybdatniederschlags bei der colorimetrischen Phosphorbestimmung 120.
- Linke, G. Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl 201.
- Lothrop, R. E. siehe Paine, H. S.
- Lothrop, R. E. und Gertler, S. I. Bestimmung der Aminosäuren und ähnlicher Verbindungen im Honig 56.
- Luce-Clausen, E. M. siehe Mc Coord, A. B.
- Ludewig, W. Bestimmung des Ausgasungsgrades von Koksen 297. — Siehe auch Bunte, K.
- Lund, H., Spur, B. und Fridericia, L. S. Nachweis von Vitamin C 155.
- Lundin, H., Ellburg, J. und Riehm, H. Schnelle Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl 161.
- Lurje, J. J. Bestimmung von Aluminium in Aluminiummetall und dessen Legierungen 116.
- Luszczak, A. Bestimmung von Xylol- und Xylol-Toluol-Dampfgemischen in der Raumluft 431. — Nachweis von Leichtbenzindämpfen in der Raumluft 432.
- Lyons, E. Nachweis primärer und sekundärer Amine 290.
- Macarovici, C. G. siehe Spacu, G.
- Mach, F. und Lederle, P. Lumineszenzerscheinungen bei Phosphaten 222.
- Mackay, J. G. Bestimmung des freien Schwefels und des Gesamtschwefels im Kautschuk 449.
- Magistad, O. C. Bestimmung von Furfurol 52.
- Mahr, C. Bestimmung des Wismuts 41.
- Makishima, S. siehe Kameyama, N.
- Malaprade. Acidimetrische Bestimmung des Formaldehyds und des Sulfits 130.
- Malossi, L. Nephelometrische Bestimmung des Wismuts unter Trennung von Kupfer 49.
- Malotaux, R. N. M. A. und Straub, J. Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung organischer Substanzen auf Reinheit 368.
- Marek, M. siehe Kofler, L.
- Marschner, W. Bestimmung von Alkali in Normenzementen 314.
- Martini, E. und Bonsignore, A. Bestimmung von Vitamin C 153.
- Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg A. G. Maschinelle Schmierölprüfung 301.
- Mattill, H. A. siehe Olcott, H. S.
- Mattox, W. J. siehe Tropsch, H.
- Matuszak, M. P. Jodometrische Titration von Phosgen 433.
- Matwejew, N. I. Bestimmung des Aluminiumoxyds in Aluminium und Leichtmetall-Legierungen 440.
- Maunsell, A. E. siehe Hughes, E. B.
- Maxwell, L. C. siehe Cain, J. R.
- Mease, R. T. und Hanna, N. P. Bestimmung des Kautschuks und der anorganischen Bestandteile in Weichgummiwaren 449.
- Meeker, E. W. und Wagner, E. C. Änderung der Acidität einer Borsäurelösung 356.
- Melampy, R. siehe Meldrum, W. B.
- Meldrum, W. B., Melampy, R. und Myers, W. D. Einfluß der Geschwindigkeit eines Luftstromes auf die Zeitdauer des Übertreibens des Ammoniaks bei dessen Destillation aus dem alkalisierten Kjeldahlaußschluß bei gleichzeitigem Durchleiten von Luft 40.
- Memmler, K. Kautschukanalyse 446.
- Metzger, Nannette siehe Baumann, E. J.
- Meyer, R. E. Bestimmung höherer Alkohole in ätherischen Ölen durch Formylierung 317.
- Meyer, W. R. Bestimmung von Nickel und Chlor in Nickelplattierungen 441.
- Miedel, H. siehe Hauser, E. A.
- v. Migray, E. Bestimmung von Wismut 43.
- Mihalovits, E. siehe Straub, J.
- Miller, G. W. siehe Palmer, H. F.
- Minter, C. C. Analyse der Auspuffabgase eines Benzinmotors 311.
- Mischonsniky, S. Genauigkeit der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff und Methan über Kupferoxyd 430.
- Mitchell, H. H. Wachstumswirkung von Vitamin B₁ 148.
- Miyajima, S. siehe Takei, S.
- Mohler, H. und Hartnagel, J. Nachweis der Stempelentfernung bei Eiern 370.
- Moldawski, W. L. Bestimmung der Phenole in leichten Teerölfractionen 135.

- Molitor, J. C. siehe Bridgeman, O. C.
- Moll, Th. siehe Holtz, F.
- Moll, Th., Dalmer, O., v. Dobeneck, P., Domagk, G. und Laquer, F. Bestimmung von Vitamin A 77.
- Montequi, R. und Carreró, J. G. Bestimmung von Wismut 41.
- Montequi, R. und Gallego, M. Analytisch verwertbare Verbindungen des Vanadins mit Oxychinolin 360.
- Moore, Margaret C. siehe Moseley, H. W.
- Morgan, G. T. und Coulson, E. A. Trennung von 1- und 2-Methylnaphthalin 366.
- Morgan, J. C. und King, E. J. Bestimmung der Kieselsäure in biologischem Material 459, 461.
- Morgulis, S. und Hemphill, Martha. Bestimmung der Sulfate in biologischem Material 457.
- Morrell, J. C. siehe Egloff, G.
- Morrison, J. A. S. Analyse von Kautschuk und Kautschukwaren 446.
- Morrison, R. W. siehe Bliss jun., A. R.
- Morton, C. Verwendung eines ballistischen Galvanometers bei pH-Bestimmungen 1.
- Morton, R. A. siehe Gillam, A. E.
- Moseley, H. W., Rohwer, A. G. und Moore, Margaret C. Bestimmung des Kupfers mit Natriumdiäthylthiocarbamat 441.
- Moser, L. und Ritschel, E. Bestimmung von Caesium und Rubidium 102.
- Mott, R. A. und Wheeler, R. V. Probenahme und Analyse von Koken 297.
- Müller. Tiegeldeckel 413.
- Myers, W. D. siehe Meldrum, W. B.
- Nametkin, S. S. und Robinson, E. A. Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe in Crackbenzin 309.
- Nanji, H. R. Mikrobestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 293.
- Neis siehe Jocum.
- Nemes, T. siehe Staněk, Vl.
- Nettles, H. R. und Holme, J. M. Bestimmung des spezifischen Gewichts von Zement, Füll- und Zuschlagstoffen 313.
- Neuberg, C. und Simon, E. Ketonaldehydmutase 70.
- Neubert, H. Analyse von Weißmetallen und ihren Schmelzprodukten 122.
- Nickolls, L. C. Colorimetrische Bestimmung von Wismut 48.
- Nitchie, Ch. C. Spektroskopische Bestimmung von Wismut 48, 49.
- Noonan, N. siehe Reilly, J.
- Northrop, J. H. und Kunitz, M. Pepsin, Trypsin, Chymo-Trypsin 70.
- Noyes, A. A. und Bray, W. C. Trennung des Caesiums und Rubidiums 102.
- Noyes, A. A., Bray, W. C. und Spear, E. B. Trennung des Thalliums von den anderen Metallen 444.
- Nübel, R. siehe Schultes, W.
- Offerhaus, C. und Baert, C. G. Bestimmung der Anästhetica, im besonderen Kokain und Novocain, im Zusammenhang mit dem Schmuggelhandel 237.
- Ogata, A. und Konishi, M. Diäthylbenzhydrylaminhydrochlorid als qualitatives Reagens auf Salpetersäure neben salpetriger Säure 358.
- Ogur, S. W. Konduktometrische Bestimmung von Chlor in den Abgasen der Weißkalkfabrikation 62.
- Ohta, K. Bestimmung der Chromsäure 457.
- Okáč, A. siehe Dubský, J. V.
- Olcott, H. S. und Mattill, H. A. Bestimmung von Vitamin E 159.
- Olsen, O. M. Untersuchung von Schellack 373.
- Oltman, R. E. Apparat zur quantitativen Bestimmung von Chlorophyll 60.
- Ono, M. siehe Takei, S.
- Oppelt, W. siehe Seebaum, H.
- Oppenauer, R. siehe Reichstein, T.
- Ormont, B. und Samoilow, A. Die maÑanalytische Bestimmung von Bornitrid 20.
- Ostroumow, E. A. siehe Tscherwjakow, N. I.
- Pabst, M. L. siehe Bliss jun., A. R.
- Pabst, M. L. und Bliss, A. R. Bestimmung des Ölarzes von Aspidium 146.

- Page, I. H. Bestimmung von Ergosterin 464.
- Paine, H. S., Gertler, S. I. und Lothrop, R. E. Kolloidale Bestandteile des Honigs und ihr Einfluß auf die Eigenschaften des Honigs und seinen Handelswert 58.
- Palfray, L., Sabetay, S. und Sonntag, Denise. Bestimmung von Aldehyd mit Hilfe der Cannizzarischen Reaktion 131.
- Palitzsch, S. Bestimmung des Äthylurethans 275.
- Palmer, H. F. und Miller, G. W. Bestimmung der Alkalität von Regeneraten 453.
- Pappenhausen, L. A. siehe Foulk, C. W.
- Paraskow, B. siehe Balarew, D.
- Park, B. Trennung kleiner Mengen Wismut von viel Kupfer 47, 48.
- Pauly, R. J. siehe Schuette, H. A.
- Pearson, A. R. Bestimmung des Schwefels, der Carbonate und der Sulfide im Kautschuk 447.
- Pearson, J. siehe Le Fèvre, R. J. W.
- Péronnet, M. und Truhaut, R. Farbreaktionen von m-Dinitrobenzol im alkalischen Medium 291.
- Pervier, N. C. und Gortner, R. A. Bestimmung des Furfurols 52.
- Pesta, O. siehe Späth, E.
- Peter, J. siehe Großfeld, J.
- Peters, R. A. siehe Kinnersley, H. W.
- Petersen, P. G. T. Gerät zur Absorption von Kohlensäure oder anderen Gasen aus Luft 428.
- Peyer, W. Viscosimeter 319.
- Peyer, W. und Iffinger, H. Bestimmung des ätherischen Öls in Fichtennadelpräparaten 145.
- Phelps, J. S. Reibungsmaschine zur Messung des Schmierwertes von Schmierölen 301.
- Picard, J. A. Bestimmung von Vanadin mit Wasserstoffsuperoxyd 181.
- Piccard, J. siehe Willstätter, R.
- Pierce, S. C. und Larmour, H. McC. Bestimmung der Lösungswärme abbindender Zemente 313.
- Pierson, G. G. Abhängigkeit der Viscosität verdünnter Lösungen von Kassawamehl und anderer Stärkearten 58.
- Pistiner, R. siehe Rappaport, F.
- Poe, Ch. F. und Sellers, J. E. Optische Identifizierung des Strychnins 238.
- Pohle, F. siehe D'Ans, J.
- Polonovski, M. Nachweis von Aminoxyden der Alkaloide 69.
- Poluektoff, N. S. Tüpfelreaktion auf Kalium 282. — Siehe auch Komarowsky, A. S.
- Popesco, A. siehe Ionescu-Matiu, A.
- Portnow, A. I. Extraktion und Bestimmung von Morphin 382.
- Potschinok, Ch. N. siehe Tananaeff, N. A.
- Powell, W. J. und Whittaker, H. Bestimmung von Furfurol 52.
- Prather jun., E. O. siehe Bliss jun., A. R.
- Price, H. P. siehe Caley, E. R.
- Prileshajew, N. Bestimmung der Sauerstoffzahl in ätherischen Ölen 143.
- Ragno, M. Maßanalytische Bewertung des Quecksilber II-chlorids 444.
- Raines, M. M. siehe Tischtschenko, W. E.
- Ranedo, J. Bestimmung des Nickels mit Dimethylglyoxim 441.
- Rapoport, S. siehe Friedrich, A.
- Rappaport, D. siehe Rappaport, F.
- Rappaport, F. und Pistiner, R. Bestimmung von Zucker im Blut 461.
- Rappaport, F. und Rappaport, D. Bestimmung von Calcium in tierischem Material 456.
- Rathmann, F. H. siehe Roginski, S. Z.
- Raw, R. Reaktion auf Aceton 130, 131.
- Ray, S. N. siehe Birch, Th. W.
- Reader, Vera siehe Kinnersley, H. W.
- Reichstein, T., Grüssner, A. und Oppenauer, R. Chemischer Nachweis und Bestimmung von Vitamin C 150.
- Reid, E. E. siehe Borgstrom, P.
- Reilly, J., Noonan, N. und Drumm, P. J. Bestimmung des Menthols im Pfefferminzöl 144.
- Richman, E. siehe Levine, V. E.
- Riegel, E. R. und Williams, J. F. Bestimmung von Novocain 187.
- Riehm, H. siehe Lundin, H.

- Ripan-Tilici, Raluca. Konduktometrische Titrationen von Selenaten mit Bleinitrat und Bariumchlorid 28. — Eine direkte und eine indirekte argentometrische Bestimmung von Cyanaten mit Adsorptionsindikatoren 32. — Eine gravimetrische Schnellmethode zur Bestimmung von Selenaten 343.
- Ritschel, E. siehe Moser, L.
- Ro, K. Colorimetrische Bestimmung von Allantoin 365.
- Roark, R. C. Analyse der Derriswurzel 136, 137.
- Robertson, D. W. siehe Happel, J.
- Robertson, J. A. und Young, J. Volumetrische Bestimmung des freien Schwefels im Kautschuk 449.
- Robinson, E. A. siehe Nametkin, S. S.
- Rogers, T. H. und Voorhees, V. Bestimmung unerwünschter harzartiger Bestandteile in Benzin 310.
- Roginski, S. Z. und Rathmann, F. H. Bestimmung von Propylen und Cyclopropan in Gemischen dieser beiden Gase 292.
- Rohwer, A. G. siehe Moseley, H. W.
- Roll, F. und Stach, E. Chemischer und mikroskopischer Nachweis von Braunkohlenstaub in Steinkohlenstaub 296.
- Rosanow, S. N. Vereinfachte Methode nach S. L. Penfield zur Bestimmung des Fluors in Phosphoriten und Apatiten 328.
- Rosanow, S. N. und Kasarinowa, Walentina Alexandrowna. Bestimmung des Fluors in Phosphoriten und Apatiten 330.
- Roschal, R. B. Bestimmung von Sulfat in Sulfonierungsmassen 204.
- Rosenheim, O. Bestimmung von Ergosterin 464.
- Rosenheim, O. und Schuster, E. Lovibondtintometer 71.
- Rosenheim, O. und Webster, Th. A. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 71.
- Rosenthal, A. siehe Walbaum, H.
- Rosenthal, E. und Erdélyi, J. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A 74.
- Rosenthaler, L. Nachweis von Genalkaloiden 69. — Mikrochemische Unterscheidung von Larocain, Novocain und Tutocain 237. — Mikronachweis von Zinn und Kobalt 280. — Nachweis und Unterscheidung von Barium, Strontium und Calcium 281. — Nachweis von Silicofluoriden 285. — Reaktionen des Pantocains und anderer organischer Verbindungen 290. — Krystallfällungen der p- und o-Chlorbenzoesäure 361. — Krystallfällungen von Phenolen und Phenolsäuren 362. — Krystallfällungen einiger Silicofluoride von Alkaloiden 464.
- Rosin, J. siehe Bliss jun., A. R.
- Ross, Madeline siehe Hope, H. B.
- Roth, H. siehe Kuhn, R.
- Ruggli, P. und Benz, H. Reaktionen der zum Färben von Lebensmitteln zugelassenen künstlichen organischen Farbstoffe 371.
- Ruhkopf, H. siehe Windaus, A.
- Russe, A. siehe Lindner, K.
- Russell, W. W. und Latham, D. S. Apparatur zur Durchführung photoelektrischer Titrationen 355.
- Sabatié, A. und Angla, B. Physikalische und chemische Untersuchungsmethoden für algerisches Geraniumöl 318.
- Sabetay, S. siehe Palfray, L.
- Sabetay, S. und Sontag, Denise. Analyse von Kümmelöl 317.
- Sack, Anna siehe Eder, R.
- Sage, C. E. und Fleck, H. R. Bestimmung von Meta- und Orthokresolen 292.
- de Saint-Mars, J. siehe Woog, P.
- Saitsewa, M. I. Analyse von Zementen 63.
- Salvadori, R. Dispersometrische Analyse für die Untersuchung von Lackfarben 312.
- Salway, A. H. siehe Cocks, L. V.
- Samant, K. M. siehe Dastur, R. H.
- Samoilow, A. siehe Ormont, B.
- Samyschlayewa, A. siehe Ekman, E.
- Sanchez, J. V. siehe Krumholz, P.
- Sand, H. J. S. siehe Lindsey, A. J.
- Sanielevici, A. Adiabatisches, nicht isothermes Mikrocalorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkungen radioaktiver Stoffe 115.
- Sapegno, E. Bestimmung von Vitamin A in Lebertran 75.
- Sawjalow, P. S. siehe Golowaty, R. N.
- Schaeffer, J. A. Bestimmung von Bleisulfat in Gummi 448.
- Schapiro, M. M. siehe Leiba, S. P.

- Scharrer, K. Beiträge zur Frage des Zurückgehens der citratlöslichen Phosphorsäure in Rhenianaphosphat 228.
- Scheffer, F. Titration des Ammoniumphosphormolybdatniederschlags mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd 233.
- Scheunert, A. und Schieblich, M. Bestimmung von Vitamin D 157.
- Schieblich, M. Bestimmung von Vitamin D 157. — Siehe auch Scheunert, A.
- Schiödt, E. siehe Güntelberg, E.
- Schmidt-Nielsen, S. und Hammer, L. Bestimmung der Furfurole 51.
- Schneider, E. J. siehe Kester, E. B.
- Schneider, F. siehe Benedetti-Pichler, A.
- Schön, K. siehe Winterstein, A.
- Schoetzow, R. E. siehe Carey, M. W.
- Schou, S. A. und Abildgaard, J. Zersetzung von Novocainlösungen und Isolierung der dabei gebildeten p-Aminobenzoesäure 189.
- Schubin, M. I. Elektroanalytische Bestimmung des Bleis in Zink 443.
- Schubin, W. Schnellelektroanalytische Bestimmung geringer Bleimengen in Kupfer und Kupferzinklegierungen 443.
- Schürmann, E. Trennung von Zinn und Blei bei der Analyse von Weißmetallen 128.
- Schuette, H. A. und Pauly, R. J. Diastasebestimmung in Honig 57.
- Schukowskaja, S. S. und Baljuk, S. T. Schnellanalyse von Tönen und Schamotten 61.
- Schulek, E. Das α -Naphthoflavon, ein neuer Indikator der Bromatometrie 111.
- Schulek, E. und Floderer, I. Gravimetrische Bestimmung von Esterabkömmlingen der p-Aminobenzoesäure mit besonderer Berücksichtigung des Anäthesins und Novocains in Gegenwart von Fremdsubstanzen 186.
- Schulek, E. und Gervay, Wilhelmine. Beiträge zu unserer Abhandlung: „Über die Bestimmung des Hexamethylentetramins usw.“ 271. — Über die quantitative Bestimmung des Urethans auch in Gegenwart von Amidopyrin, Theobromin, Coffein, Barbitursäure- und Carbamidderivaten 275.
- Schulek, E. und Kerényi, B. Apparatur zur Bestimmung von Arzneimitteln 276.
- Schulek, E. und Vastagh, G. Bestimmung von Novocain 187.
- Schulte, M. J. Bestimmung von Hexamethylentetramin von Helmitol 271.
- Schultes, H. Bestimmung von Aldehyden und Ketonen mit Hydroxylaminsalz 129.
- Schultes, W. und Nübel, R. Ermittlung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung 113.
- Schultz, F. siehe Windaus, A.
- Schulz, G. siehe Thiel, A.
- Schulze, W. A. und Chaney, L. V. Bestimmung von Mercaptan mit Cuprichloridlösungen 217.
- Schumann, L. Bestimmung von m-Kresol in Trikresol 292.
- Schuppe, W. siehe D'Ans, J.
- Schuster, E. siehe Rosenheim, O.
- Schwarz, F. Bestimmung von Zinn in Lagermetall 120.
- Seebaum, H. und Oppelt, W. Fehlermöglichkeiten bei der Naphthalinbestimmung in technischen Gasen mit wäßriger Pikrinsäure 432.
- Sellers, J. E. siehe Poe, Ch. F.
- Sempronj, A. siehe Dansi, A.
- Shaw, J. A. Gasabsorptionsgerät für geringe Mengen an Absorptionsflüssigkeit 437.
- Shepherd, M. siehe Branham, J. R.
- Sherman, H. C. siehe Bourquin, Anne.
- Sherman, H. C., La Mer, V. K. und Campbell, H. L. Nachweis von Vitamin C 155.
- Shikata, M. siehe Heyrovský, J.
- Shipp, H. L. siehe McCance, R. A.
- Sidorow siehe Golowaty, R. N.
- Sigwalt, R. siehe Woog, P.
- Silverman, L. Bestimmung von Titan in legierten Stählen 358.
- Šimek, B. G., Coufalík, F. und Beránek, Z. Bestimmung und Bewertung der Aschenschmelzpunkte 298.
- Simon, E. Bestimmung von Furfurol und Methylfurfurol 51. — Siehe auch Neuberg, C.
- Smit. Bestimmung der Milchsäure neben Bernsteinsäure 54.

- Smith, A. S. Gerät zur laufenden elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in einer technischen Natronlauge 65.
- Smith, E. L. siehe Bacharach, A. L.
- Smith, J. L. siehe Smout, A. J. G.
- Smout, A. J. G. und Smith, J. L. Trennung kleiner Mengen Wismut von viel Kupfer 47.
- Snethlage, H. C. S. Über die titrimetrische Bestimmung organischer Substanzen durch Oxydation mit Chromsäure 321, 325. — Präzisionspipette 323.
- Sontag, Denise siehe Palfray, L.; Sabetay, S.
- Spacu, G. und Kuraš, M. Die Anwendung eines neuen Reagenses zur gravimetrischen Bestimmung einiger Metalle. I. Mitteilung: Die Bestimmung des Kupfers 24. — II. Mitteilung: Die Makro- und Mikrobestimmung des Cadmiums 108.
- Spacu, G. und Macarovici, C. G. Eine neue makro- und mikrogravimetrische Methode zur Bestimmung des Kupfers 350.
- Späth, E. und Pesta, O. Dihydrosthol, ein Abbauprodukt des Roteons 141.
- Spear, E. B. siehe Noyes, A. A.
- Spruyt, J. P. Prüfung von Reis auf seinen Gehalt an Vitamin B₁ 147.
- Spur, B. siehe Lund, H.
- Ssychra, N. A. Bestimmung der Farbkonzentration der Nigrosine 365.
- Stach, E. siehe Roll, F.
- Stähler, A. und Elbert, J. J. Maßanalytische Methode zur Bestimmung von Bornitrid 20.
- Staněk, V. und Nemes, T. Mercurimetrische Bestimmung von Jod 285.
- Stantal, Helen siehe King, E. J.
- Starke, K. siehe Täufel, K.
- Steiger, R. E. Untersuchungen über 1-Methylnaphthalin 367.
- Stevens, H. P. Schwefelbestimmung in vulkanisiertem Kautschuk 448.
- Stevenson, W. W. Vorkommen und Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 359.
- Sticht, G. A. Bestimmung kleiner Strychninmengen in Gegenwart größerer Chinin- und Cinchonidinmengen 239.
- Stillwell, A. G. Bestimmung des Unlöslichen in Schellack 374. — Bestimmung von Wachs in Schellack 375.
- Strafford, N. siehe Callan, T.
- Straub, J. siehe Malotaux, R. N. M. A.
- Straub, J. und Mihalovits, E. Jodometrische Mikrobestimmung des Wismuts in pharmazeutischen Präparaten 65, 66.
- Strzyzowski, C. und Déverin, L. Nachweis von Veronal 66.
- Stucki, W. siehe Eder, R.
- Suchenko, K. A. Bestimmung des Titans in Spezialstählen 117.
- Suchier, A. Analyse der Rohphosphate 224. — Bestimmung des wasserlöslichen Phosphates in Superphosphaten (Citratmethode) 230. — Vereinfachung der Citratmethode und Waschapparatur 231.
- Sulzow, J. W. Erzielung beständiger niedriger Temperaturen 116.
- Sutton, T. C. siehe Ambler, H. R.
- Székely, P. siehe Tausz, J.
- Tabbert, D. J. siehe Bennett, A. H.
- Taboury, M. F. und Audidier, H. Bestimmung der Arsenate mit Jod in schwefelsaurer Lösung 357.
- Täufel, K., Thaler, H. und Starke, K. Verwendung von Selen als Katalysator bei der Bestimmung von Stickstoff 170.
- Takei, S. Optisches Verhalten von Deguelin 137.
- Takei, S., Miyajima, S. und Ono, M. Rotenon der wirksame Bestandteil der Derriswurzel. Bestimmung des Rotenons und des Deguelins in Rotenonharz 138. — Konstitutionsbestimmung des Rotenons 140. — Reaktionen und Umwandlungsprodukte des Rotenons 140.
- Tananaeff, N. A. und Potschinok, Ch. N. Bestimmung des Bariums in Bariumchlorid durch Titration mit Oxalsäure 444.
- Tasman, A. Bestimmung der Milchsäure neben Bernsteinsäure 54.
- Tate, F. G. H. Erzielung eines vollständigen Temperatenausgleichs in Trockenöfen 198.
- Tauböck, K. Emulsion 70.
- Tausz, J. und Székely, P. Untersuchungen über die Festigkeit von Ölfilmen 300.

- Taylor, L. V. Verwendung von Selen als Katalysator bei der Bestimmung von Stickstoff 170.
- Telk, C. L. siehe Georgi, C. D. V.
- Thaler, H. siehe Täufel, K.
- Thamm, St. siehe Freund, M.
- Theis, E. R. und Graham, J. M. Analyse sulfonierter Öle 303.
- Thiel, A. und Schulz, G. Eiweißfehler des Methyloorange in Gegenwart von Witte-Pepton, Casein und Ovalbumin 356.
- Thomas, A. W. und van Hauwaert, Marguerite A. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Eiern 370.
- Thomas, E. und Ballet, J. Vergleich der in den verschiedenen Ländern gebräuchlichen physikalischen und chemischen Untersuchungsmethoden für Schmieröle 299, 300.
- Thorogood, A. L. siehe Barr, G.
- Thunberg, T. Die Methodik der Dehydrogenasen 70.
- Tian, A. Vorteile der elektrischen Kompensation bei der Mikrocalorimetrie 116.
- Tillmans, J., Hirsch, P. und Vaubel, R. Einstellung der Indophenollösung zur Bestimmung von Vitaminen 220.
- Tilman, J. Schmierölprüfung mit Hilfe einer Hochvakuumdestillation im Kathodenvakuum 301.
- Tischtschenko, D. Verwendung von Pseudocumolsulfosäure als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie 354.
- Tischtschenko, W. E. und Raines, M. M. Bestimmung der Phosphorsäure 228.
- Travers, A. Bestimmung des Vanadins in Eisen und Spezialstählen 359.
- Travers, A. und Bauer. Konstitutionsänderung von Tricalciumorthophosphat nach dem Schmelzen 229.
- Travers, A. und Chu. Beitrag zum Studium der Metaphosphorsäure 215.
- Tremblay, J. L. Vorrichtung zum Auswaschen geringer Gasmengen 438.
- Tropsch, H. und Mattox, W. J. Analyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe zur Bestimmung von Äthylen, Propen und Buten 430. — Bestimmung des Benzingehtes von Gasen 430.
- Trtílek, J. siehe Dubský, J. V.
- Truesdell, P. siehe Egloff, G.
- Truhaut, R. siehe Péronnet, M.
- Tscherwjakow, N. I. und Ostroumow, E. A. Zur Frage der Bestimmung kleiner Vanadiummengen in Uranpräparaten 181.
- Tschesche, R. siehe Windaus, A.
- Tschopp, Ernst und Tschopp, Emilio. Verwendung von p-Methylaminophenolsulfat (Photo-Rex) bei der Bestimmung von Orthophosphat 421.
- Tschopp, Emilio siehe Tschopp, Ernst.
- Tseng, Ch. L. siehe Chang, T. C.
- Tui, F. W. C. und Benaglia, A. Bestimmung verschiedener Konzentrationen von salzsaurem Novocain 237.
- Tuleen, L. F. siehe Waldbauer, L.
- Tuttle, J. B. Bestimmung von Bariumcarbonat und Bariumsulfat in Kautschukwaren 448.
- Typke, K. siehe v. d. Heyden, H.
- Umstätter, H. Bedeutung der Steilheit der Viscositäts-Temperaturfunktion für die Güte der Schmiermittel 300.
- Urbach, C. Stufenphotometrische Bestimmung der Sulfate in Trink- und Nutzwasser 287. — Stufenphotometrische Bestimmung von Blei in Trink- und Nutzwasser 288. — Photometrische Bestimmung der Sterine 463.
- Urbach, C. und Baril, R. Stufenphotometrische Bestimmung von Magnesium mit Titangelb 286.
- Urbanek, L. Zentrifugieren zwecks Auswaschen kleiner Niederschlagsmengen 39.
- Vastagh, G. siehe Schulek, E.
- Vaubel, R. siehe Tillmans, J.
- Velculescu, A. J. siehe Atanasiu, J. A.
- Verein Deutscher Düngerefabrikanten. Bestimmung des Fluors in Phosphoriten 333.
- Verein für chemische und metallurgische Produktion. Bestimmung des Fluors in Phosphoriten 333.
- Versluys, J. Verwendung von Borsäure bei der Untersuchung von Mineralien im Schmelzfluß 438.
- Villiger, V. siehe Baeyer, A.

- Vittori, C. Bestimmung des in Traßmörteln und erhärteten Puzzolanmörteln enthaltenen Calciumhydroxyds 314.
- Voorhees, V. siehe Rogers, T. H.
- de Vries, O. Bestimmung des Kautschukgehalts im Milchsaft 447.
- Wada, I. und Ishii, R. Trennung des Thalliums von anderen Metallen 444.
- Wagenaar, M. Bestimmung von Alkaloiden 68. — Nachweis von Cumarin 69.
- Wagner, E. C. siehe Eisner, A.; Meeker, E. W.
- Wagner, L. A. Ermittlung der Korngrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Portlandzement 313.
- Wagner-Jauregg, Th. Vorkommen von Vitamin B₁ und B₂ in Torulin 149. — Siehe auch György, P.; Kuhn, R.
- Walbaum, H. und Rosenthal, A. Prüfung der Blütenextrakte 59.
- Waldbauer, L., Mc Cann, D. C. und Tuleen, L. F. Verwendbarkeit von wasserfreiem Natriumcarbonat als Ursubstanz 354.
- Ward, A. M. siehe Fleck, H. R.
- Ward, J. S. siehe Gehman, S. D.
- Ward, T. J. Bestimmung von freien Metallteilchen in Staub 64. — Untersuchung und Identifizierung der Art der Tinte von Schriftzügen 79.
- Wasitzky, A. Bestimmung der Sterine 463.
- Waterman, R. E. siehe Williams, R. R.
- Watson, D. I. Bestimmung des im Portlandzement enthaltenen Sulfidschwefels 314.
- Waugh, W. A., Bessey, O. A. und King, C. G. Darstellung von Vitamin C aus Citronensaft 156.
- Weber, H. H. und Hauck, F. Analytische Lösungsmittel 132.
- Webster, Th. A. siehe Rosenheim, O.
- Weibel, E. E. Galvanometer 204.
- Weidlich, G. Darstellung von Vitamin D 158.
- Weinberger, H. siehe Whitmore, W. F.
- Weissbrut, L. A. siehe Gawrilow, N. N.
- Weissbruth, L. siehe Cheraskowa, Eugenie.
- Weißenberger, R. und Kruber, O. Reindarstellung von 1-Methylnaphthalin 366.
- Wendehorst, E. und Knoche, E. Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration und Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen 308.
- Wheeler, R. V. siehe Mott, R. A.
- White, W. P. Prüfung der Reinheit organischer Substanzen 368.
- Whitmore, W. F., Weinberger, H. und Gardner, W. H. Bestimmung der Verseifungszahl von Schellack 375.
- Whittaker, H. siehe Powell, W. J.
- Wiegand, W. B. und Braendle, H. A. Reduktion von Druckfestigkeitsmessungen an Kautschuk 454.
- Wieland, H. und Gough, G. A. C. Bestimmung von Ergosterin 464.
- Wieninger, F. M. und Lindemann, M. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 161.
- Wiesler, A. Gravimetrische Bestimmung der Orthophosphorsäure in Mischungen mit anderen Phosphorsäuren 421.
- van Wijk, D. J. Bestimmung der Quellung beim Kautschuk in organischen Flüssigkeiten 454.
- Wilcox, L. V. Photoelektrisches Colorimeter für Fluoridbestimmungen in natürlichen Wässern 38.
- Will, H. Prüfung von Radix Althaeae 319. — Bestimmung des Schleimgehaltes 319.
- Williams, J. F. siehe Riegel, E. R.
- Williams, R. R., Waterman, R. E. und Keresztesy, J. C. Isolierung und Erkennung von Vitamin B₂ 147.
- Willstätter, R. und Piccard, J. Struktur der roten Wursterfarbe 182.
- Wilsdon, B. H. und Mc Connell, F. J. Bestimmung von in der Atmosphäre enthaltenem Schwefeldioxyd mittels Bleisuperoxyds 436.
- Windaus, A., Tschesche, R., Ruhkopf, H., Laucher, F. und Schultz, F. Taubentest für Vitamin B₁ 148.

- Winkler, L. W. Bestimmung sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft 99. — Untersuchung ätherischer Öle 141. — Bestimmung von Calcium 415.
- Winogradowa, E. N. Konduktometrische Analyse schwacher Alkaloidlösungen und des Morphins in technischem Opium 382.
- Winterstein, A. und Schön, K. Bestimmung von Vitamin A 78.
- Wittekindt, W. Analyse von Trassen 315.
- Woodard, Helen Quincy. Colorimetrische Bestimmung von Jod durch Messung der Jodstärkebläuung 211.
- Woog, P., Sigwalt, R. und de Saint-Mars, J. Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd 213.
- Yacco, S. A. F. Gerät zur Untersuchung der Schmierfähigkeit von Schmiermitteln 302.
- Yoe, J. H. Bestimmung von Blei 288.
- Young, H. J. Ursachen der korrodierenden Wirkung von Schmierölen 302.
- Young, J. siehe Robertson, J. A.
- Zacherl, M. K. siehe Bilger, F.
- van Zijp, C. Nachweis von Cumarin 69.
- Zimmermann, J. Nachweis von Petroleum in ätherischen Ölen 315.
- Zimmermann, W. Unterscheidung ätherischer Öle von synthetischen Produkten 143.
- Zwieg, W. und Kossendey, F. Anwendung besonderer Waschflaschen zur Einhaltung einer Temperatur von 4–7° 433.
- Zwikker, J. J. L. Kupfer-Pyridinlösung zum Nachweis von Alkaloiden 464.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

- Abgase der Weißkalkfabrikation, konduktometrische Bestimmung von Chlor 62.
- Abriebwiderstand von Kautschuk, Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur 453.
- Aceton, Reaktion 130.
- Acetylen, Bestimmung in Gasen 436.
- Acetylgruppen, Mikrobestimmung 362.
- Ackerböden, jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure 235, 237.
- Acridin, Farbreaktion mit Antimontrichlorid 364.
- Adrenalin, Farbreaktion 292.
- Adsorption, innere, in Salzkristallen 241, 408.
- Äthan, Bestimmung, in trockenem Raffineriegas 429; nach der Explosionsmethode unter Zumischung von Sauerstoff oder Luft 430.
- Äther, Bestimmung von Aldehyd 128.
- Ätherische Öle, Nachweis von Petroleum 315. — Bestimmung, der Pseudojodzahl 316; der höheren Alkohole 317; der Dichte 141; des Krystallisations- und Lösungspunktes 141; des Siedepunktes 142; der Löslichkeit 142; der Säure-, Verseifungs- und Esterzahl 142; der Sauerstoffzahl 143; von Folia Menthae piperitae 144; in Fichtennadelpräparaten 145; in Asa foetida 146. — Untersuchung 141, 142. — Unterscheidung von synthetischen Produkten 143. — Einfluß der Zerkleinerung der Droge bei der Bestimmung 144.
- Äthoxylgruppen, Mikrobestimmung 293.
- Äthylen, Bestimmung in gasförmigen Kohlenwasserstoffen 430.
- Äthylenglykolmonoäthylester (Cello-solve), Anwendung zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile in Schellack 374.
- Äthylurethan, Bestimmung 275.
- β-Alanin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Aldehyde, Bestimmung 129, 131; in Äther 128.
- Alkali, Bestimmung in Normenzement 314.
- Alkalichloride, Bestimmung in sulfonierten Ölen 305.
- Alkalien, Bestimmung 439. — Alkalien als Ursache der korrodierenden Wirkung von Schmierölen und ihre Bestimmung 302.
- Alkalimetrie, Verwendung von Pseudocumolsulfosäure als Urtitersubstanz 354.
- Alkalisulfate, Bestimmung in sulfonierten Ölen 305.
- Alkalität, Bestimmung, in Regeneraten 453; in sulfonierten Ölen 306, 307.
- Alkaloide, Nachweis als Silicofluoride 464; mikrochemischer Nachweis 67, 69. — Bestimmung in Opium 379. — Aminoxyde der Alkaloide (Gen-Alkaloide) 69.
- Alkaloidlösungen, konduktometrische Analyse 382.
- Alkohol, vergällter, Farbreaktion zum Nachweis in Tinkturen 292. — Höhere, Bestimmung in ätherischen Ölen 317.
- Alkohol-Kohlenwasserstoff-Gemische, Entmischungspunkte in Abhängigkeit von der Temperatur 310.
- Allantoin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292. — Colorimetrische Bestimmung 365.
- Aluminium, Bestimmung, von Aluminiumoxyd 440; in Aluminiummetall und dessen Legierungen 116; in Konserven 172; in Ton und Schamotten 61, 62. — Mikrobestimmung in natürlichem Monazit 88. — Fällung als Hydroxyd 119.
- Aluminium-Ionen, Bestimmung mit Hexamethylentetramin 440.
- Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Aluminium 116.
- Aluminiummetall, Bestimmung von Aluminium 116.

- Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminium und Leichtmetall-Legierungen 440.
- Amatin (Acetyl-m-kresotinsäure), Reaktion 290.
- Amine, primäre und sekundäre, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogeniden 290.
- p-Aminobenzoessäureester, gravimetrische Bestimmung 186.
- Aminosäure, Bestimmung in Honig 56.
- Aminoxyde der Alkaloide 69.
- Ammoniak, Farbenreaktion mit Hypobromit und Thymol 279. — Bestimmung in biologischen Flüssigkeiten (Harn, Blut, Peptonlösungen) 40. — Untersuchung des Einflusses der Geschwindigkeit eines Luftstromes, der als Traggas dient, auf die Zeitdauer des Übertreibens des Ammoniaks bei dessen Destillation aus dem alkalisierten Kjeldahl-aufschluß 40.
- Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Eiern 370.
- Ampullen, Prüfung auf Fluor 65.
- Anästhesin, gravimetrische Bestimmung 186.
- Anästhetica, Bestimmung 237.
- Analyse, qualitative und quantitative, Reagenzien 438. — Verwendung von Borsäure, Borax und Benzidin-komplexen 438.
- Analytische Arbeiten, Fehler infolge Schwefelgehalts des Leuchtgases 412.
- Analytische Chemie, Anwendung der polarographischen Methode 385. Apparatur 385, 390.
- Anstrichfarben, Konsistenzmessungen 312.
- Antidermatitis-Vitamin siehe Vitamin B₂.
- Antimon, Bestimmung, in Lagermetall 122; in Weißmetall 123; in Legierungen 124; in Lot, reinem Zinn, Blei und in Weißmetallen 125.
- Antimontrichloridreaktion mit fünfgliedrige monoheterocyclische Ringe enthaltenden Verbindungen 363.
- Antineuritische Vitamin siehe Vitamin B₁.
- Antipellagra-Vitamin siehe Vitamin B₃.
- Antirachitische Vitamin siehe Vitamin D.
- Antiskorbutische Vitamin siehe Vitamin C.
- Antisterilitätsvitamin siehe Vitamin E.
- Apatite, Bestimmung des Fluors nach Penfield 328. — Apparaturen zur Fluorbestimmung 329, 330.
- Argon, Gerät zur Bestimmung in natürlichen Gasen 437.
- Aromatische Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Crackbenzin 309.
- Arsen, Bestimmung in organischen Verbindungen 50.
- Arsenate, Bestimmung mit Jod in schwefelsaurer Lösung 357.
- Asa foetida, Untersuchung von Gummiharz und ätherischen Ölen 146.
- Aschenschmelzpunkte von Brennstoffen, Bestimmung und Bewertung 298.
- Ascorbinsäure siehe Vitamin C.
- Aspidium, Bestimmung von Ölharz 146.
- Atebrin (2-Methoxy-6-chlor-9- α -diäthylamino- δ -pentylamino-acridin), Reaktion 290.
- Atmosphäre, Bestimmung von Schwefeldioxyd 436.
- Atropin, Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen 382.
- Ausgasungsgrad von Koks, Bestimmung 297. — Apparatur zur Bestimmung 298.
- Auspuffabgabe von Benzinmotoren, Analyse 311.
- Auspuffgase eines Verbrennungsmotors, Analyse 437.
- Azobenzol, Prüfung auf Reinheit 368.
- Backkohlen, Zusammenhang zwischen Verkokungseigenschaften, Gehalt an löslichen Bestandteilen und Elementaranalyse 296.
- Barium, mikrochemischer Nachweis 281. — Unterscheidung von Strontium und Calcium 281. — Bestimmung in Bariumchlorid durch Titration mit Oxalsäure 444.
- Bariumcarbonat, Bestimmung in Kautschukwaren 448.
- Bariumchlorid, Bestimmung von Barium durch Titration mit Oxalsäure 444.
- Bariumsulfat, Bestimmung in Kautschukwaren 448.
- Benzaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Benzidinkomplexe, Verwendung in der qualitativen Analyse 438.
- Benzin, Bestimmung, von unerwünschten harzartigen Bestandteilen 310;

- des Schwefels 311; in Gasen 430.
 — Einfluß der Temperatur auf die Bestimmung des Harzgehaltes 310.
 Benzinmotore, Analyse der Auspuffabgase 311.
 Benzol, Empfindlichkeit der Persalpetersäurereaktion zum Nachweis 290.
 Benzoylgruppen, Mikrobestimmung 362.
 Benzylalkohol, Nachweis im Nelkenöl 145.
 Benzylmercaptan, Bestimmung 218.
 Beryllium, mikrochemischer Nachweis 281.
 Bestandteile, anorganische, Bestimmung in Weichgummiwaren 449; fremde, Bestimmung in Gummi und Harzen 453; säureunlösliche, Bestimmung in Rohphosphaten 226.
 — Lösliche, von Backkohlen, Zusammenhang mit deren Verkokungseigenschaften und der Elementaranalyse 296.
 Biologische Flüssigkeiten, Bestimmung, des Ammoniaks 40; des Natriums 120.
 Biologisches Material, Bestimmung, von Natrium 457; von Sulfaten 457; von Kieselsäure 459.
 Bitumenpräparate, Gerät zum Nachweis von Teerölen in Bitumenpräparaten 433.
 Blei, Bestimmung, von kleinen Mengen Antimon 125; in gemischten Lötzinn- und Weißmetallrückständen 128; in Weißmetallen 123; in künstlichem Monazit 96; in Organen 4; elektrolitische Bestimmung in Kautschukmischungen 450; volumetrische Bestimmung in Lösungen von basischem Bleiacetat 443; schnellelektroanalytische Bestimmung in Kupfer und Kupferzinklegierungen 443; in Zink 443; stufenphotometrische Bestimmung in Trink- und Nutzwasser 288; raffiniertes, Bestimmung von Wismut 43.
 Bleiacetat, basisches, Bestimmung von Blei 443.
 Bleichromat-Fällung in der forensischen Analyse 4.
 Blätter, Bestimmung der Kohlenhydrate 59.
 Blausäure, Nachweis mit Jodsilber 53.
 — Untersuchung 53.
 Blenden, Bestimmung von Schwefel 215.
 Blütenextrakte, Prüfung 59.
 Blut, Nachweis von Oxydimorphin 381. — Bestimmung, des Ammoniaks 40; von Natrium 457; von Kieselsäure 460; von Zucker 461; von Vitamin A 73; von Vitamin C 152.
 Blutserum, Bestimmung, von Vitamin A 73; von Vitamin C 151.
 Borax, Verwendung in der qualitativen Analyse 438.
 Bornitrid, maßanalytische Bestimmung 20.
 Borsäure, Reaktion mit Chromotrop 2 B 283. — Nachweis, neben Fluoriden 284; in Mineralien, Gesteinen und Email 284. — Änderung der Acidität 356. — Verwendung im Schmelzfluß bei der Untersuchung von Mineralien 438.
 Braunkohlenstaub, chemischer und mikrochemischer Nachweis in Steinkohlenstaub 296.
 Brennstoffe, feste 294. — Bestimmung und Bewertung der Aschenschmelzpunkte 298. — Untersuchung zur Schaffung von Grundlagen zur rechnerischen Durchdringung der Kohlenumsetzung im Betrieb 294. — Gerät zur Bestimmung des Kohlenstoffs und disponiblen Wasserstoffs 296.
 Bromatometrie, Verwendung von α -Naphthoflavin als Indikator 111.
 Brutschrank 198.
 Butan, Bestimmung in trockenem Raffineriegas 429.
 Buten siehe unter Butylen.
 Butolan (p-Oxydiphenylmethan-carbaminsäureester), Reaktion 290.
 n-Butylalkohol, Anwendung zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile in Schellack 374.
 p-Butyl-aminobenzoyl-dimethylaminoäthanol, salzsaures, siehe Pantocain.
 n-Butylmercaptan, Bestimmung 218.
 Butter, Bestimmung, der Ranzigkeit 371; von Vitamin A 75, 76; spektrometrische Bestimmung von Carotin 76.
 Butylen, Bestimmung in gasförmigen Kohlenwasserstoffen 430.
 Cadmium, Bestimmung als Benzidin-komplex 438, 439; gravimetrische Makro- und Mikrobestimmung 108.
 Caesium, Bestimmung als Caesium-Wismutjodid 102.

- Calciferol, neu, siehe Vitamin D.
- Calcium, mikrochemischer Nachweis 281. — Unterscheidung von Barium und Strontium 281. — Bestimmung, in Serum 456; in Ton und Schamotten 62; Mikrobestimmung in natürlichem Monazit 86; in künstlichem Monazit 94.
- Calciumcarbid, Bestimmung geringer Mengen in Schlacken 315.
- Calciumhydroxyd, Bestimmung in Traßmörteln und Puzzolanmörteln 314.
- Calciumhydroxydlösungen, Einstell-ung 358.
- Calorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkungen radioaktiver Stoffe 115.
- Calorimetrie 113.
- Campher, Bestimmung in Celluloid 456.
- Carbometer, Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Stahl 201.
- Carbonate, Bestimmung in Kautschuk 447, 448.
- Carbonyl, Bestimmung in technischem Kohlenoxyd 429.
- Carbonylverbindungen, Identifizierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 364.
- Carotin, spektrometrische Bestimmung in Butter 76.
- Catechu, Bestimmung der Gerbstoffe 456. — Unterscheidung von Gambir und Kino 455.
- Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthylester), Anwendung zur Bestimmung der unlöslichen Bestandteile von Schellack 374.
- Celluloid, Bestimmung von Campher 456.
- Cerebrospinalflüssigkeit, Bestimmung von Natrium 457.
- Chemikalien, organische, Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung auf Reinheit 368.
- Chinin, Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen 382.
- Chlor, Bestimmung in Nickelplattierlösungen 441; konduktometrische Bestimmung in den Abgasen der Weißkalkfabrikation 62.
- Chloral, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- o-Chlorbenzoesäure, Krystallfällungen 361.
- p-Chlorbenzoesäure, Krystallfällungen 361.
- Chlorophyll, Bestimmung 60. — Apparat zur Bestimmung 60.
- p-Chlorphenol, Krystallfällungen 362.
- Chrom, Nachweis im Stahl 118.
- ChromIII-Ionen, Bestimmung mit Hexamethylentetramin 440.
- Chromstähle, Bestimmung von Titan 117.
- Citral, Bestimmung in Citronenöl 317.
- Citronenöl, Bestimmung von Citral 317.
- Citronensäfte, Titration von Vitamin C 220. — Darstellung von Vitamin C 156.
- Citrussäfte, Bestimmung von Vitamin C 151.
- Cocain, Bestimmung 237. — Identitätsreaktionen und Bestimmung im Zusammenhang mit dem Schmuggelhandel 237.
- Codein siehe Kodein.
- Coffein, mikrochemischer Nachweis 68.
- Colorimeter, photoelektrisches für Fluoridbestimmungen in natürlichen Wässern 38.
- Crackbenzin, Bestimmung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe 309.
- Cumarin, mikrochemischer Nachweis 69. — Bestimmung in Pflanzenmaterial 60.
- Cyanate, argentometrische Bestimmung mit Adsorptionsindikatoren 32.
- Cycloform, gravimetrische Bestimmung 190.
- Cyclopropan, Bestimmung in Gemischen von Propylen und Cyclopropan 292.
- Cystein, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Dacren (Diterpen), Reaktionen 145.
- Deformation von Kautschukartikeln 454.
- Deguelin, Bestimmung 141; in Rotenonharz 138.
- Derriswurzel, Bestimmung, von Rotenon 135; von Deguelin 141. — Analyse 135. — Wertbestimmung 137. — Bedeutung des Rotenongehaltes 135.
- Diäthylbenzhydramin-hydrochlorid als qualitatives Reagens auf Salpetersäure neben salpetriger Säure 358.
- Dial (Diallylbarbitursäure), Nachweis 66.
- Diallylbarbitursäure siehe Dial.

- Diaminechtbordeaux 6 BS, Verwendung als Indikator für die maßanalytische Bestimmung von Jod-Ionen 212.
- Diaminechtviolett BBN, Verwendung als Indikator für die maßanalytische Bestimmung von Jod-Ionen 212.
- Diastase, Bestimmung in Honig 57.
- Dibenzyl, Prüfung auf Reinheit 368.
- Dihydromorphinon siehe Dilaudid.
- Dihydroosthol, Abbauprodukt von Rotenon 141.
- Dihydroxy-codeinonhydrochlorid siehe Eucodal.
- Dilaudid (Dihydromorphinon), mikrochemischer Nachweis 68.
- m-Dinitrobenzol, Farbreaktionen in alkalischem Medium 291.
- Diterpen Dacren, Reaktionen 145.
- Drogen 318. — Bestimmung von Wasser 384. — Einfluß der Zerkleinerung auf die Bestimmung der ätherischen Öle 144.
- Druckfarben, Analyse 313.
- Druckfestigkeit, Messungen an Kautschuk 454.
- Düngemittel, phosphorhaltige, Lumineszenzerscheinungen 222. — Bestimmung des verfügbaren Phosphorsäuregehaltes 233. — Bewertung auf Grund ihrer Löslichkeit in Citronen- und Salpetersäure 229.
- Eier, Erkennung und Nachweis verdorbener Eier 369. — Nachweis der Stempelentfernung 370. — Bestimmung des Ammoniakstickstoffs 370. — Untersuchung 369. — Verfälschung 369.
- Eierteigwaren, Nachweis verdorbener Eier 370.
- Eierverfälschung 369.
- Eisen, Bestimmung von Vanadin 359; Mikrobestimmung in natürlichem Monazit 88. — Fällung als Hydroxyd 119.
- Eisencarbonyl, Bestimmung in technischem Kohlenoxyd 429.
- Eisenerze, Bestimmung der Kieselsäure 119.
- EisenIII-Ionen, Bestimmung mit Hexamethylentetramin 440.
- Eisenlegierungen, Bestimmung von Mangan 15.
- Eisenoxyd, Bestimmung, in Zement 63; in Portlandzement 64.
- Eiweißfehler von Methylorange in Gegenwart von Witte-Pepton, Casein und Ovalbumin 356.
- Elementaranalyse von Backkohlens, Zusammenhang mit deren Gehalt an löslichen Bestandteilen und Verkokungseigenschaften 296.
- Email, Nachweis von Borsäure 284.
- Enolform. Reaktion 363.
- Entmischungspunkte für Kohlenwasserstoff-Alkoholgemische in Abhängigkeit von der Temperatur 310.
- Ergosterin, qualitativer Nachweis 158. — Bestimmung in Hefe 462. — Siehe auch unter Vitamin D.
- Ernteprodukte, iodometrische Bestimmung der Phosphorsäure 235.
- Erze, Bestimmung, von Mangan 15; von Schwefel 215.
- α -Eucain, mikrochemischer Nachweis 67.
- Eucodal (Dihydroxy-codeinonhydrochlorid), mikrochemischer Nachweis 68.
- Explosionsmotore, Messung der Flammentemperatur 311.
- Explosive Flüssigkeiten, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 289.
- Extrakte, pflanzliche, Bestimmung von Vitamin C 152.
- Farbstoffe, Nachweis der zum Färben von Lebensmitteln künstlichen organischen Farbstoffe 371.
- Ferrochrom, Bestimmung des Stickstoffs 359.
- Fertilitätsvitamin siehe Vitamin E.
- Fett, Bestimmung von Vitamin A 73.
- Fettalkohole, Bestimmung, der Fettschwefelsäureester 303; der Sulfosäuren 304; in Sulfonierungsprodukten 303.
- Fettalkoholsulfonat, Bestimmung von Fettschwefelsäureester 303.
- Fettschwefelsäureester, Bestimmung in Fettalkoholsulfonat 303.
- Feuchtwert, Ermittlung in Hefe 463.
- Fichtennadelpräparate, Bestimmung des ätherischen Öles 145.
- Fischkonserven, Bestimmung von Aluminium 176.
- Flammentemperatur, Messung der in Explosionsmotoren auftretenden Temperaturen 311.
- Flammpunktprüfer 40.
- Flammpunktprüfung 39.
- Flüssigkeiten, biologische, Bestimmung, des Ammoniaks 40; des Na-

- triums 120; explosive, Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff 289.
- Fluor, Nachweis in gläsernen Gerätschaften 64. — Mikrobestimmung in flüchtigen organischen Substanzen 360. — Bestimmung in Phosphoriten und Apatiten nach Penfield 328. — Apparaturen zur Fluorbestimmung 329, 330.
- Fluorid, Bestimmung in natürlichen Wässern mit dem photoelektrischen Colorimeter 38.
- Folia Menthae piperitae, Bestimmung des ätherischen Öles 144.
- Forensische Analyse, Bedingungen der Bleichromat-Fällung 4.
- Formaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292. — Bestimmung in Methylolen 129; acidimetrische Bestimmung 130.
- Fruchtprodukte, Analyse 54.
- Früchte, Analyse 54. — Ermittlung des Gehaltes in Marmeladen und Gelees 56.
- Füllstoffe, Bestimmung des spezifischen Gewichts 313.
- Furan, Farbreaktion mit Antimontrichlorid 363.
- Furfural, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292. — Bestimmung 51, 52.
- Gambir, Bestimmung der Gerbstoffe 456. — Unterscheidung von Catechu und Kino 455.
- Gasabsorptionsgerät für geringe Mengen Absorptionsflüssigkeit 437.
- Gasanalysator zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung von Gasen 428.
- Gasanalyse 428.
- Gascolorimeter für geringe Gasmengen 115.
- Gase, Bestimmung, von Benzin 430; von Naphthalin mit wäßriger Pikrinsäure 432; des Wasserdampfgehaltes 434; von Kohlendioxyd und Acetylen 436; von Wasserstoff und Sauerstoff 436. — Gasabsorptionsgerät 437. — Gascolorimeter für geringe Mengen 115. — Gerät zur Absorption aus Luft 428. — Gasanalysator zur Bestimmung der mittleren Zusammensetzung 428. — Natürliche, Gerät zur Bestimmung von Helium und Argon 437. — Glasrohr zum Auswaschen geringer Mengen 438.
- Gas-Kokereibetrieb, Bewertung der Steinkohle 294.
- Gasmischungen, Bestimmung der Kohlensäure mit Hilfe von pH-Messungen 393. — Apparaturen für die pH-Bestimmung 402, 407.
- Gasolin, Bestimmung des Schwefels 311.
- Gelatine, Apparat zur Bestimmung der Quellung in organischen Flüssigkeiten 454.
- Gelee, Ermittlung des Fruchtgehaltes 56.
- Gemüsekonserven, Bestimmung von Aluminium 176.
- Gen-Alkaloide 69.
- Gerätschafte, gläserne, Nachweis von Fluor 64.
- Geraniumöl, algerisches, physikalische und chemische Methoden zur Untersuchung 318.
- Gerbstoffe, Bestimmung in Catechu und Gambir 456.
- Gesteine, Nachweis von Borsäure 284.
- Gewebe, Bestimmung der Kieselsäure 461; pflanzliche und tierische, Bestimmung von Vitamin C 151, 152.
- Glaselektroden für pH-Bestimmung 1.
- Glaskolben, Prüfung auf Fluor 65.
- Glutathion, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Glycerin, Bestimmung 54.
- Glycyrrhizinsäure, Bestimmung in Radix und Succus Liquir. 319.
- Glykokoll, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Gold, Nachweis und Bestimmung mit Kohlenoxyd 336. — Apparatur zum Nachweis und zur Bestimmung mit Hilfe von Kohlenoxyd 336. — Trennung von Thallium 445.
- Grieße, Bestimmung der Ranzigkeit 370.
- Gummi, Bestimmung der fremden Bestandteile 453.
- Gummiharz, Nachweis in Asa foetida 146.
- Gummivulkanisationsbeschleuniger, organische, Analyse 451.
- Gußeisen, Bestimmung von Mangan 16.
- Hämolytischer Index der Sarsaparilla-wurzel, Bestimmung 318.
- Halogen, Bestimmung in organischen Verbindungen 50.
- Harn, Bestimmung, des Ammoniaks 40; von Natrium 457; der Sulfate und der Schwefelverteilung 457,

- 458; der Kieselsäure 460; von Vitamin C 152.
- Harnsäure, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Harzartige Bestandteile, Bestimmung in Benzenen 310.
- Harze, Bestimmung der fremden Bestandteile 453. — Einfluß der Temperatur auf die Bestimmung in Benzenen 310.
- Hedonal, Bestimmung 275.
- Hefe, Bestimmung, von Ergosterin und Sterin 462; des Feuchtwerts 463.
- Heilmittelchemische Nachweise und Bestimmungen 464.
- Heizwert, Ermittlung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Bestimmung 113.
- Helium, Gerät zur Bestimmung in natürlichen Gasen 437.
- Helmitol, Bestimmung des Gehaltes an Hexamethylentetramin 271.
- Heptylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Heptylmercaptan, Bestimmung 218.
- Hexamethylentetramin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292. — Bestimmung 271; in Helmitol 271.
- Hexuronsäure siehe Vitamin C.
- Hochofenschlacke, Bestimmung von Schwefel 221.
- Holz, Apparat zur Bestimmung der Quellung in organischen Flüssigkeiten 454.
- Honig, Bestimmung, der Aminosäuren 56; der Diastase 57. — Einfluß der kolloidalen Bestandteile auf die Eigenschaften des Honigs und seinen Handelswert 58.
- Hydrochinon, Krystallfällungen 362.
- Index, hämolytischer, Bestimmung von Sarsaparillawurzel 318.
- Indigozahl 365.
- Injektionsflüssigkeiten, Bestimmung von Urethan 275.
- Isoamylmercaptan, Bestimmung 218.
- Isobutylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Isobutylmercaptan, Bestimmung 218.
- Isolieröle, Bestimmung der Verteerungszahl 303.
- Isonitrilreaktion, Untersuchung 289.
- Isopropylantipyrin, Krystallfällungen 464.
- Jod, mikrochemische Bestimmung 285; colorimetrische Bestimmung durch Messung der Jodstärkebläuung 211; maßanalytische Bestimmung 212.
- Jodide, Titration in An- oder Abwesenheit von Chloriden und Bromiden mit Jodstärke als Indikator 339.
- Jod-Ionen, maßanalytische Bestimmung 212; neben Chlor-Ionen 212, 213.
- Kakao, Bestimmung der Ranzigkeit 371.
- Kalium, Tüpfelreaktion 282. — Serienweise Bestimmung in Pflanzenmaterial 439.
- Kaliumguajacolsulfonat (Thiocol), Farbreaktion 292.
- Kaliumphosphate, potentiometrische Bestimmung 345, 348.
- KaliumzinnII-chlorid ($K_2SnCl_4 \cdot 2H_2O$) zur Bewertung von QuecksilberII-chlorid 444.
- Kalk, Bestimmung, in Radix Althaeae 319; in Kalksteinen 62; in Zementen 63; freier, Bestimmung in Portlandzement 314.
- Kalkstein, Bestimmung von Kalk und Kieselsäure 62.
- Kassawamehl. Abhängigkeit der Viskosität verdünnter Lösungen von Kassawamehl von der Art ihrer Herstellung 58.
- Kautschuk, Bestimmung, von Schwefel 446, 447, 448, 449; der Viskosität 447; der Carbonate 447, 448; der Sulfide 447, 448; der Quellung in organischen Flüssigkeiten 454; in Pflanzen 447; im Milchsaft 447; in Latex mit dem Mikrobidimeter 447; in Weichgummiwaren 449; in vulkanisiertem Kautschuk 452. — Analyse 446. — Hilfsapparate zur mikroskopischen Beobachtung der Vulkanisationsfortschritte 452. — Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur auf den Abriebwiderstand 453. — Abriebtest 454. — Zerstörung der Oberfläche 454. — Reduktion der Druckfestigkeitsmessungen 454.
- Kautschukartikel, Deformation 454.
- Kautschukmischungen, elektrolytische Bestimmung von Blei und Zink 450.
- Kautschuk-Ruße, Prüfung 453. — Bestimmung, des Schwefels 453; des Farbvermögens 453; der Dichte 453; des Absorptionsvermögens 453; der versteifenden Wirkung 453.

- Kautschukwaren, Bestimmung, von
 " Bariumsulfat und Bariumcarbonat 448; von Paraffin 451. — Analyse 446.
- Ketone, Bestimmung 129.
- Kieselsäure, Bestimmung, in Eisen-
 erzen 119; in Kalksteinen 62; in
 biologischem Material 459; im Harn
 460; im Blut 460; in Geweben 461;
 Mikrobestimmung, in natürlichem
 Monazit 82; in künstlichem Mona-
 zit 94.
- Kino, Unterscheidung von Catechu
 und Gambir 455.
- Kobalt, mikrochemischer Nachweis
 280.
- Kodein, Bestimmung in Opium 380,
 382. — Krystallform 381. — Kry-
 stallfällungen 464.
- Körperfett, Bestimmung von Vita-
 min A 73.
- Kohle, Beurteilung der Verkokungs-
 fähigkeit 296.
- Kohlendioxyd, Bestimmung in Gasen
 436.
- Kohlenhydrate, Bestimmung in Blät-
 tern 59.
- Kohlenoxyd, Bestimmung sehr klei-
 ner Mengen in der Luft 99; spektro-
 skopische Bestimmung, geringster
 Mengen 429; der Verunreinigung
 in technischem Kohlenoxyd 429.
- Kohlensäure, Bestimmung, in Gas-
 mischungen mit Hilfe von pH-
 Messungen 393; in technischem
 Kohlenoxyd 429. — Gerät zur Ab-
 sorption aus Luft 428. — Appara-
 turen für die pH-Bestimmung 402,
 407.
- Kohlenstoff, Bestimmung, in explo-
 siven Flüssigkeiten 289; im Stahl
 199, 202. — Geräte zur Bestimmung
 in Brennstoffen 296.
- Kohlenumsetzung im Betrieb, Grund-
 lagen zur rechnerischen Durch-
 dringung 294.
- Kohlenwasserstoffe, gasförmige, Be-
 stimmung von Äthylen, Propen und
 Buten 430; ungesättigte und aro-
 matische, Bestimmung in Crack-
 benzin 309.
- Kohlenwasserstoff-Alkohol-Gemische,
 Entmischungspunkte in Abhängig-
 keit von der Temperatur 310.
- Kohlenwasserstoffgruppen, Bestimm-
 ung in Motorkraftstoffen 308.
- Kokereibetrieb, Bewertung der Stein-
 kohle 294.
- Kokereigase, Bestimmung der Stick-
 oxyde 222.
- Kokse, Bestimmung des Ausgasungs-
 grades 297. — Apparatur zur Be-
 stimmung des Ausgasungsgrades
 298. — Probenahme und Analyse
 297.
- Kolloide, Einfluß auf Honig 58.
- Kompensation, elektrische, Vorteile
 bei der Mikrocalorimetrie 116.
- Konserven, Bestimmung von Alumi-
 nium 172.
- Konsistenzmessungen von Anstrich-
 farben 312.
- Korngrößenverteilung, Ermittlung in
 Portlandzement 313.
- Kraftstoffe, Analyse 309. — Färbung
 310. — Gerät zur Bestimmung des
 Naphthalins 433.
- Kresole 292.
- m-Kresol, Bestimmung 292; in Tri-
 kresol 292.
- o-Kresol, Bestimmung 292.
- Kümmelöl, Analyse 317.
- Kunstseide, Apparat zur Bestimmung
 der Quellung in organischen Flüs-
 sigkeiten 454.
- Kupfer, Bestimmung, als Benzidin-
 komplex 439; mit Natrium-Di-
 äthylldithiocarbamat 441; gravime-
 trische Bestimmung mit Mercapto-
 benzthiazol 24; jodometrische Be-
 stimmung 35; makro- und mikro-
 gravimetrische Bestimmung 350;
 schnellelektroanalytische Bestim-
 mung von Blei 443; potentiometrische
 Bestimmung in Legierungen 441;
 in Weißmetallen 123, 124; in Legie-
 rungen 124. — Trennung von kleinen
 Mengen Wismut 47, 49. — Raffi-
 niertes Kupfer, Untersuchung 49.
- Kupfersulfid, Mitfällen von Zink-
 sulfid 408.
- Kupferzinklegierungen, schnellelektro-
 analytische Bestimmung von Blei
 443.
- Lackfarben, dispersometrische Ana-
 lyse 312.
- Lagermetall, Bestimmung, von Zinn
 120, 122; von Antimon 122. —
 Analyse 121.
- Larocain, gravimetrische Bestimmung
 190. — Mikrochemische Unter-
 scheidung von Novocain und Tuto-
 cain 237.
- Latex, Bestimmung von Kautschuk
 mit dem Mikrobidimeter 447.

- Lebensmittel, Nachweis der künstlichen organischen Farbstoffe 371.
- Lebensmittelfarbstoffe 371.
- Leber, Bestimmung von Vitamin A 72, 73.
- Lebertran, Bestimmung von Vitamin A 71.
- Legierungen, potentiometrische Bestimmung von Kupfer 441. — Legierungen, von Antimon, Kupfer und Zinn, Elektroanalyse 124.
- Leichtbenzindämpfe, Nachweis in Raumluft 432.
- Leichtmetall-Legierungen, Bestimmung von Aluminiumoxyd 440.
- Leitfähigkeit von beliebigen, auch nichtwäßrigen Lösungen, Messung 39.
- Leuchtgas, Gehalt an Schwefel, eine Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten 412.
- Lösungen, Calcium enthaltende, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 357; alkalische, Bestimmung des Sulfidschwefels 204. — Beliebige, auch nichtwäßrige, Messung der Leitfähigkeit 39.
- Lösungsmittel, technische, Analyse 132.
- Lösungsmittelgemische, die Terpentinöl oder Terpentinölersatzstoffe, Benzin und aromatische Verbindungen enthalten, Untersuchung 134.
- Lösungswärme von abbindenden Zementen, Bestimmung 313.
- Lötzinnrückstände, Bestimmung von Blei 128.
- Lot, Bestimmung von kleinen Mengen Antimon 125.
- Luft, Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlenoxyd 99. — Gerät zur Absorption von Kohlensäure und anderen Gasen 428.
- Lysin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Magnesium, Bestimmung in Zement 63; Mikrobestimmung 285, 286; in natürlichem Monazit 86; in künstlichem Monazit 94.
- Mangan, Bestimmung, in künstlichem Monazit 94; im Wolframstahl 263; volumetrische Bestimmung, bei Anwendung der induzierten Oxydation von MnII-salz zu MnIII-metaphosphorsäure 8; in Eisenlegierungen und Erzen 15; in Gußeisen 16.
- Marmelade, Ermittlung des Fruchtgehaltes 56.
- Maßanalyse, Verwendung von metallischem Silber als Standard in der volumetrischen Analyse 353.
- Material, tierisches, Bestimmung, anorganischer Stoffe 456; organischer Stoffe 461; biologisches, Bestimmung, von Natrium 457; der Sulfate 457; der Kieselsäure 459.
- Mehle, Bestimmung der Ranzigkeit 370.
- Menschenharn, Bestimmung der Sulfate und der Schwefelverteilung 457, 458.
- Menthol, Bestimmung in Pfefferminzöl 144.
- Mercaptane, Bestimmung 217, 218.
- Mercaptobenzthiazol, Reagens zur Bestimmung von Kupfer 24.
- Metallteilchen, Bestimmung im Staub 64.
- Metaphosphate, Trennung von Ortho- und Pyrophosphaten 216.
- Metaphosphorsäure 215, 216.
- Methan, Bestimmung in technischem Kohlenoxyd 429. — Fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd 430.
- Methoxylgruppen, Mikrobestimmung 293.
- Methyläthylketon, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Methylfurfurol, Bestimmung 51.
- Methylgruppen, Mikrobestimmung 362.
- Methylnaphthalin, Trennung der beiden isomeren Produkte 366.
- Methylole, Bestimmung von Formaldehyd 129.
- Methylorange. Eiweißfehler von Methylorange in Gegenwart von Wittepepton, Casein und Ovalbumin 356.
- Mikrocalorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkungen radioaktiver Stoffe 115.
- Mikrocalorimetrie, Vorteile der elektrischen Kompensation 116.
- Mikrochemie 360, 456. — Anorganische, qualitative Analyse 280.
- Milch, Bestimmung, von Natrium 457; von Vitamin C 152.
- Milchsäure, Bestimmung neben Bernsteinsäure 54.
- Milchsaft, Bestimmung von Kautschuk 447.
- Mineralfarben 312.
- Mineralien, Nachweis von Borsäure 284. — Verwendung von Borsäure im Schmelzfluß 438.

- Molybdän, Nachweis im Stahl 118.
 „Molybdänstähle, Bestimmung von Titan 117.
 Monazit, Mikrobestimmung, von Kieselsäure 82; von Phosphorsäure 83; von Uran, Calcium und Magnesium 86; von Eisen und Aluminium 88; von Thorium 89. — Analyse kleiner Mengen 81. — Künstlicher Monazit, Trennung und Bestimmung, von Mangan, Uran, Calcium und Magnesium 94; von Blei 96.
 Morphin, Bestimmung, der Feuchtigkeit 377; der löslichen Extraktstoffe 377, 379; im Opium 376, 377, 378, 382; in campherhaltiger Opiumtinktur 383. — Extraktion und Bestimmung 382. — Schmelzpunkte und Krystallformen 381.
 Motorbenzin, Analyse 309.
 Motorenbenzol, Analyse 309.
 Motorenschmieröle, Beurteilung 299.
 Motorkraftstoffe, Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen 308. — Verhalten gegen Schwefelsäure verschiedener Konzentration 308.
 Nahrungsmittel, Bestimmung von Vitamin C 150.
 Naphthalin, Bestimmung in technischen Gasen mit wäßriger Pikrinsäure 432. — Gerät zur Bestimmung in Kraftstoffen 433.
 β -Naphthalinsulfosäure, Bestimmung von Sulfat 204.
 Naphthenkohlenwasserstoffe, Untersuchung in Kraftstoffen 309.
 α -Naphthoflavin, Verwendung als Indikator der Bromatometrie 111.
 β -Naphthol, Krystallfällungen 362.
 Narcein, Bestimmung in Opium 380.
 Narcotin, Reaktion 383. — Krystallform 382. — Bestimmung in Opium 380.
 Natrium, Nachweis nach der Uranyl-methode 440. — Bestimmung, geringer Mengen 119; in Wässern 120; in biologischen Materialien 120, 457; in Vollblut und Serum 457; in Cerebrospinalflüssigkeiten 457; im Harn 457; in Milch 457.
 Natriumcarbonat, Gerät zur elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in technischer Natronlauge 65. — Wasserfreies, Verwendung als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie 354.
 Natriumhydroxyd, Gerät zur elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in technischer Natronlauge 65.
 Natronlauge, Gerät zur laufenden elektrometrischen Bestimmung des Verhältnisses von Natriumcarbonat zu Natriumhydroxyd in einer technischen Natronlauge 65.
 Naturkautschuk, Analyse 446.
 Nelkenöl, Nachweis von Benzylalkohol 145.
 Nickel, Bestimmung, mit Dimethylglyoxim 441; in Nickelplattierlösungen 441.
 Nickelcarbonyl, Bestimmung in technischem Kohlenoxyd 429.
 Nickelplattierlösungen, Bestimmung von Nickel und Chlor 441.
 Niederschlag, Ursachen der Unhomogenität und Bedingungen des Niederfallens eines homogenen, bezw. reinen Niederschlags 241.
 Niederschlagscolorimetrie 16.
 Niederschlagsmengen, Auswaschen unter Zentrifugieren 39.
 Nigrosine, Bestimmung der Farbkonzentration 365.
 p-Nitrobenzylhalogenide, Reagens auf primäre und sekundäre Amine 290.
 Normenzelemente, Bestimmung des Alkalis 314.
 Novocain, mikrochemische Unterscheidung von Larocain und Tuto-cain 237. — Gravimetrische Bestimmung 186, 190; Bestimmung verschiedener Konzentrationen 237. — Identitätsreaktionen und Bestimmungen im Zusammenhang mit dem Schmuggelhandel 237.
 Novocain-Cocain-Gemische, Bestimmung von Novocain 187.
 Nutzwasser, stufenphotometrische Bestimmung, von Sulfat 287; von Blei 288.
 Oberfläche, spezifische, Ermittlung im Portlandzement 313.
 Obst, Untersuchung 54.
 Obstkonserven, Untersuchung 54.
 Öle, Bestimmung der Ranzigkeit 371. — Ätherische, Nachweis von Petroleum 315. — Bestimmung, der Pseudojodzahl 316; der höheren Alkohole 317; der Dichte 141; des Krystallisations- und Lösungspunktes 141; des Siedepunktes 142; der Löslichkeit 142; der Säure-, Ver-

- seifungs- und Esterzahl 142; der Sauerstoffzahl 143; von *Folia Menthae piperitae* 144; in Fichtennadelpräparaten 145; in *Asa foetida* 146. — Untersuchung 141, 142. — Unterscheidung von synthetischen Produkten 143. — Einfluß der Zerkleinerung der Droge auf die Bestimmung 144. — Sulfonierte, Bestimmung, der anorganischen Salze 305; von Alkalisulfat und Alkalichlorid 305; der Seifenalkalität 305, 307; der Alkalität 306, 307; von Schwefelsäureanhydrid 307. — Analyse 303.
- Ölfilme, Festigkeit 300.
- Ölharz, Bestimmung in *Aspidium* 146.
- Önanthylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Olefinkohlenwasserstoffe, Untersuchung in Kraftstoffen 309.
- Opial, Untersuchung 380.
- Opium, Bestimmung, des Morphins 376, 377, 378, 382; der Hauptalkaloide 379. — Analyse 379.
- Opiumalkaloide, Bestimmung 376. — Krystallformen und Schmelzpunkte 381.
- Opiumtinktur, campherhaltige, Bestimmung von Morphin 383.
- Orangensäfte, Titration von Vitamin C 220.
- Organe, Bestimmung, von Blei 4; von Vitamin A 72, 73.
- Organische Substanz, titrimetrische Bestimmung durch Oxydation mit Chromsäure 321; flüchtige, Mikrobestimmung von Fluor 360. — Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung auf Reinheit 368.
- Organische Verbindungen, Nachweis 290. — Bestimmung, von Halogen 50; von Arsen 50; von Phosphor 50.
- Orthophosphat, colorimetrische Bestimmung, in Gegenwart von Meta- und Pyrophosphaten 421; in reinen Pyrophosphatlösungen 423. — Trennung von Meta- und Pyrophosphaten 216.
- Oryzanin siehe Vitamin B₁.
- o-Oxychinolin, maßanalytische Bestimmung 366.
- Oxydimorphin, Reaktion 381.
- Panthesin, gravimetrische Bestimmung 190.
- Pantocain (salzsaures p-Butyl-amino-benzoyl-dimethylaminoäthanol), mikrochemischer Nachweis 67. — Reaktion 290. — Krystallfällungen 464.
- Papaverin, Reaktion 383. — Bestimmung in Opium 380. — Krystallform 382.
- Paraffin, Bestimmung in Kautschukwaren 451.
- Pellagra preventive siehe Vitamin B₂.
- Peptonlösungen, Bestimmung des Ammoniaks 40.
- Perabrodil (3,5-Dijod-4-pyridon-N-essigsäures Diäthanolamin), Reaktion 290.
- Perchlorat, Nachweis 284; im Salpeter 288.
- Perubalsam, Untersuchung 320.
- Petroleum, Nachweis in ätherischen Ölen 315.
- Pfefferminzöl, Bestimmung von Menthol 144.
- Pflanzen, Bestimmung von Kautschuk 447.
- Pflanzenbestandteile, Bestimmung 59.
- Pflanzenmaterial, Bestimmung, von Cumarin 60; von Kalium 439.
- Pflanzenphysiologische Chemie 462.
- Pflanzliche Gewebe, Bestimmung von Vitamin C 151, 152.
- pH-Bestimmung mittels Glaselektroden 1.
- Pharmazeutische Präparate, jodometrische Mikrobestimmung von Wismut 65.
- Phenole, Bestimmung in leichten Teerölfraktionen 135. — Krystallfällungen 362. — Substituierte, Anwendung von Ferrosulfat und Bromwasser zum Nachweis 292.
- Phenolsäuren, Krystallfällungen 362.
- Phenylacetaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- β-Phenylalanin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Phenylpropylaldehyd, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Phosgen, jodometrische Titration 433.
- Phosphate, potentiometrische Bestimmung 344. — Citronensäurelöslichkeit 229. — Waschapparatur für die Ausführung der Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure 231. — Lumineszenzerscheinungen 222.
- Phosphatide, Bestimmung von Phosphor und Stickstoff unter Verwendung von Selen als Katalysator 221.

- Phosphor, Bestimmung, in Phosphatiden unter Verwendung von Selen als Katalysator 221; in organischen Verbindungen 50. — Reduktion des Phosphormolybdatniederschlags bei der colorimetrischen Bestimmung 120.
- Phosphorite, Bestimmung des Fluors nach Penfield 328. — Apparaturen zur Fluorbestimmung 329, 330.
- Phosphorpipette, Eignung zur gasanalytischen Sauerstoffabsorption 429.
- Phosphorsäure, Bestimmung, in Rohphosphaten 224; in Düngemitteln 233; jodometrische Bestimmung in Ernteprodukten und Ackerböden 235; titrimetrische Bestimmung, in Calcium enthaltenden Lösungen 357; in Superphosphat 358; Mikrobestimmung in natürlichem Monazit 83; wasserlösliche, Bestimmung in Superphosphaten 230. — Titration des Ammoniumphosphormolybdatniederschlags mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd 233. — Zurückgehen der citratlöslichen Phosphorsäure in Rhenaniaphosphat 228. — Citronensäurelöslichkeit der Thomasschlacken-Phosphorsäure 228. — Wirkung pulverförmiger Stoffe auf die Bestimmung mit Ammonicitrat 233.
- Phosphorsäurehaltige Düngemittel, Lumineszenzerscheinungen 222. — Bewertung auf Grund ihrer Löslichkeit in Citronen- und Salpetersäure 229.
- Photoelektrische Titrations, Apparat 355.
- Pigmente, Bestimmung des spezifischen Gewichts 312.
- Plantagenkautschuk, Untersuchung 446.
- Plasma, Bestimmung, von Calcium 456; von Zucker 461.
- Plasmochin, Reaktion 290.
- Polarographische Methode, Anwendung in der analytischen Chemie 385. — Apparat 385, 390.
- Portlandzement, Bestimmung, von Eisenoxyd 64; des freien Kalks 314; des Sulfidschwefels 314; der Zuschläge 315. — Ermittlung der Korngrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche 313.
- Präparate, pharmazeutische, jodometrische Mikrobestimmung von Wismut 65.
- Präzisionspipette 323.
- Propen siehe Propylen.
- Propylen, Bestimmung, in Gemischen von Propylen und Cyclopropan 292; in gasförmigen Kohlenwasserstoffen 430; in trockenem Raffineriegas 429. — Entfernung aus Propan 293.
- Pseudocumolsulfosäure, Verwendung als Urtitersubstanz in der Alkalimetrie 354.
- Pseudojodzahl, Bestimmung in ätherischen Ölen 316.
- Psicain, mikrochemischer Nachweis 67.
- Pulver, Bestimmung des spezifischen Gewichts 312.
- Pulverförmige Stoffe, Wirkung auf die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit Ammonicitrat 233.
- Puzzolanmörtel, Bestimmung von Calciumhydroxyd 314.
- Pyrite, Bestimmung von Schwefel 215.
- Pyrophosphate, Trennung von Meta- und Orthophosphaten 216.
- Pyrophosphatlösungen, Bestimmung von Orthophosphat 423.
- Pyrrol, Farbreaktion mit Antimontrichlorid 363.
- Quecksilber, Bestimmung als Benzindinkomplex 438.
- QuecksilberII-chlorid, maßanalytische Bewertung 444.
- Quellung von Kautschuk in organischen Flüssigkeiten, Apparat zur Bestimmung 454.
- Radioaktive Stoffe. Adiabatisches Mikrocalorimeter zur Untersuchung der thermischen Wirkung radioaktiver Stoffe 115.
- Radix Althaeae, Prüfung 319. — Bestimmung, des Schleimgehaltes 319; des Kalkes 319.
- Radix Liquir, Bestimmung der Glycyrrhinsäure 319.
- Raffineriegas, Analyse zur Bestimmung von Äthan, Propan und Butan 429.
- Ranzigkeit von Mehlen und Grießen, Bestimmung 370.
- Raumluft, Nachweis von Leichtbenzindämpfen 432. — Bestimmung von Xylol- und Xylol-Toluol-Dampfgemischen 431.
- Reagenzien für die qualitative und quantitative Analyse 438.
- Realkrystallsysteme, Unhomogenität und Verunreinigung 260.

- Regenerate, Bestimmung der Alkalität 453.
- Reibungsmaschine zur Messung des Schmierwertes von Schmierölen 301.
- Reinkautschuk, Analyse 446.
- Reis, Prüfung auf den Gehalt von Vitamin B₁ 147.
- Rhenaniaphosphat, Zurückgehen der citratlöslichen Phosphorsäure 228. — Verminderung des Gehaltes an ammoncitratlöslicher Phosphorsäure beim Lagern von Rhenaniaphosphat 228.
- Ringe, fünfgliedrige monoheterocyclische, Reaktion mit Antimontrichlorid 363.
- Rohglycerin, Bestimmung von Trimethylenglykol 54.
- Rohphosphate, Nachweis in Thomasmehlen 223. — Bestimmung, der Phosphorsäure 224; der säureunlöslichen Bestandteile 226.
- Rongalit, Bestimmung von Sulfit 130.
- Rotenon, Bestimmung, in Derriswurzel 135; in Rotenonharz 138. — Reaktionen und Umwandlungsprodukte 140.
- Rotenonharz, Bestimmung von Rotenon und Deguelin 138.
- Salicylsäure, Krystallfällungen 362.
- Salpeter, Nachweis von Perchlorat 288.
- Salpetersäure, Reaktion mit Diäthylbenzhydrylamin-hydrochlorid 358.
- Salpetrige Säure, Makro- und Mikronachweis 282. — Bestimmung in Wasser 283. — Trennung von Salpetersäure 282.
- Salze, anorganische, Bestimmung in sulfonierten Ölen 305.
- Salzkrystalle, innere Adsorption 408.
- Salzsäure, Einstellen mit metallischem Silber 354.
- Saridontabletten, Krystallfällungen von Isopropylantipyrin 464.
- Sarsaparillawurzel, Bestimmung des hämolytischen Index 318.
- Sauerstoff, Bestimmung, in Gasen 436; in technischem Kohlenoxyd 429.
- Sauerstoffabsorption, Eignung der Phosphorpipette 429.
- Sauerstoff-Stickoxydul-Gemische, Eignung der Phosphorpipette zur Sauerstoffabsorption 429.
- Sauerstoff-Wasserstoff-Gemische, Eignung der Phosphorpipette zur Sauerstoffabsorption 429.
- Schamotte, Bestimmung, von Titan 61, 62; von Aluminium 61, 62; von Calcium 62. — Schnellanalyse 61.
- Schellack, Bestimmung, des Unlöslichen 373, 374; des spezifischen Gewichts 374; von Wachs 375; der Verseifungszahl 375. — Untersuchung 373.
- Schlacke, Bestimmung, geringer Mengen Calciumcarbid 315; von Schwefel 221.
- Schlafmittel, Nachweis bei Vergiftungen 66.
- Schleim, Bestimmung in Radix Althaeae 319.
- Schmierfähigkeit von Schmiermitteln, Untersuchung 302.
- Schmiermittel, Bedeutung der Steilheit der Viscositäts-Temperaturfunktion für ihre Güte 300. — Untersuchung der Schmierfähigkeit 302.
- Schmieröl, Bestimmung des Sulfats 302. — Prüfung 299, 301. — Prüfung mit Hilfe einer Hochvakuumdestillation im Kathodenvakuum 301. — Geräte zur Bestimmung der Viscosität 300. — Reibungsmaschine zur Messung des Schmierwertes 301. — Ursachen der korrodierenden Wirkungen 302.
- Schmierölprüfung, Prüfgerät 301.
- Schmierwert von Schmierölen, Reibungsmaschine zur Messung 301.
- Schriftzüge, Untersuchung und Identifizierung der Art der Tinte 79.
- Schwefel, Bestimmung 215; in Erzen 215; in Sulfiden, Pyriten und Blenden 215; in hochgeschwefelten Stählen 215; in Hochofenschlacke 221; in Benzin oder Gasolin 311; in Kautschuk 446, 447, 448, 449; in Kautschuk-Rußen 453; in Zinnauf-lagen, Verzinnungen 208. — Bestimmung und Trennung von Selen 353. — Verteilung im Menschenharn 457, 458. — Schwefelgehalt im Leuchtgas als Fehlerquelle bei analytischen Arbeiten 412.
- Schwefeldioxyd, Bestimmung, in der Atmosphäre 436; flüssiges, Bestimmung des Wassergehaltes 213.
- Schwefelsäureanhydrid, Bestimmung in sulfonierten Ölen 307.
- Schwefelverbindungen, Bestimmung 204, 208.
- Schwefelwasser, Bestimmung, von Thiosulfat-Ion 208; von Schwefelverbindungen 210.

- Schwefelwasserstoff, Bestimmung in
 *Schwefelwassern 208.
 Schweflige Säure, Nachweis 210.
 Scuroform, gravimetrische Bestimmung 190.
 Seifenalkalität, Bestimmung in sulfonierten Ölen 305, 307.
 Selbstentzündlichkeit von Torfen, Kennzeichnung 297.
 Selen, Bestimmung und Trennung von Schwefel 353. — Anwendung als Katalysator bei der Phosphor- und Stickstoffbestimmung in Phosphatiden 221.
 Selenate, gravimetrische Bestimmung 343; konduktometrische Bestimmung 28.
 Samen Strychni, Gehaltsbestimmung 239.
 Sericin, Bestimmung des Stickstoffs 41.
 Serum, Bestimmung, von Calcium 456; von Natrium 457; von Zucker 461.
 Silber, Verwendung als Standard in der Maßanalyse 353.
 Silicofluoride, Nachweis 285.
 Skatol, Farbreaktion mit Antimontrichlorid 364.
 Sodalaugen, Bestimmung des Sulfidschwefels 204.
 Spezialstähle, Bestimmung, von Titan 117; von Vanadin 359.
 Spezifisches Gewicht, Bestimmung, von Pigmenten und Pulvern 312; von Zement, Füll- und Zuschlagstoffen 313.
 Stärke, Bestimmung als Schlichte 375. — Abhängigkeit der Viscosität verdünnter Lösungen von Stärke von der Art der Herstellung 58.
 Stahl, Nachweis von Chrom und Molybdän 118. — Bestimmung, von Kohlenstoff 199, 202; von Titan 117, 358; von Vanadin 359; von Stickstoff 359; hochgeschwefelte, Bestimmung von Schwefel 215. — Untersuchung 117.
 Staub, Bestimmung kleiner Metallteilchen 64.
 Steinkohle, Bewertung für den Gas-Kokereibetrieb 294.
 Steinkohlenstaub, chemischer und mikrochemischer Nachweis von Braunkohlenstaub 296.
 Stempelentfernung von Eiern, Nachweis 370.
 Sterin, Bestimmung in Hefe 462.
 Stickoxyde, Bestimmung in Kokereigasen 222.
 Stickoxydul-Sauerstoff-Gemische, Eigenschaft der Phosphorpipette zur Sauerstoffabsorption 429.
 Stickstoff, Bestimmung 40; im Sericin 41; nach Kjeldahl 161; in Stahl 359; in Ferrochrom, korrosions- und hitzebeständigen Stählen 359; in Phosphatiden unter Verwendung von Selen als Katalysator 221. — Abänderung des Kjeldahlapparates 40. — Apparatur 161, 163, 165.
 Stoffe, anorganische, Bestimmung in tierischem Material 456; organische, Bestimmung in tierischem Material 461. — Pulverförmige, Wirkung auf die Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit Ammoncitrat 233.
 Strontium, mikrochemischer Nachweis 281. — Unterscheidung von Barium und Calcium 281.
 Strychnin, Farbenreaktion 238. — Optische Identifizierung 238. — Bestimmung 238; kleiner Mengen in Gegenwart von größeren Chinin- und Cinchonidinmengen 239; in sehr verdünnten Lösungen 382.
 Strychninnitrat, Farbenreaktionen 238.
 Strychnossamen, Gehaltsbestimmung von Zubereitungen 240.
 Stovain, Krystallfällungen 464.
 Subcutin, gravimetrische Bestimmung 190.
 Substanzen, organische, titrimetrische Bestimmung durch Oxydation mit Chromsäure 321; flüchtige, Mikrobestimmung von Fluor 360. — Anwendung der calorimetrischen Analyse zur Prüfung auf Reinheit 368.
 Succus Liquir., Bestimmung der Glycyrrheinsäure 319, 320.
 Sulfate, Bestimmung, in biologischem Material 457; in Menschenharn 457; in Sulfonierungsmassen 204; in Zementen 63; stufenphotometrische Bestimmung im Trink- und Nutzwasser 287. — Als Ursache der korrodierenden Wirkung von Schmierölen und seine Bestimmung 302.
 Sulfide, Bestimmung, von Schwefel 215; in Kautschuk 447, 448.
 Sulfidschwefel, Bestimmung, in Portlandzement 314; in alkalischen Lösungen 204; flüchtiger, Bestimmung kleiner Mengen 206.

- Sulfit, acidimetrische Bestimmung 130; neben Thiosulfat und Hyposulfit 130; in Rongalit 130.
- Sulfitcelluloseablauge, Nachweis 452.
- Sulfit-Ion, Bestimmung 208.
- Sulfonierete Öle, Bestimmung, der anorganischen Salze 305; von Alkalisulfat und Alkalichlorid 305; der Seifenalkalität 305, 307; der Alkalität 306, 307; von Schwefelsäureanhydrid 307. — Analyse 303.
- Sulfonierungsmassen, Bestimmung von Sulfat 204.
- Sulfonierungsprodukte, Bestimmung der Fettalkohole 303.
- Sulfosäure, Bestimmung in Fettalkoholsulfonat 304.
- Superphosphat, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 358; Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure 230. — Waschapparatur 231.
- Tauben, durch Vitamin B₁-Mangel erkrankte, Bestimmung von Vitamin B₁ 148.
- Teer, Bestimmung der Viskosität 135. — Untersuchung 135.
- Teeröle, Gerät zum Nachweis von Teerölen in Bitumenpräparaten 433.
- Teerölfractionen, leichte, Bestimmung von Phenolen 135.
- Temperaturausgleich in Trockenöfen 198.
- Temperaturen, niedrige, Erzielung 116.
- Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung, Ermittlung 113.
- Temperaturregulierung 198.
- Thallium, Trennung, von anderen Metallen 444; von Gold 445.
- Thebain, Bestimmung in Opium 380. — Krystallform 382.
- Theobromin, mikrochemischer Nachweis 68.
- Theophyllin, mikrochemischer Nachweis 68.
- Thiocol (Kaliumguajacolsulfonat), Farbreaktion 292.
- m-Thiokresol-mercaptopan, Bestimmung 218.
- Thiophen, Farbreaktion mit Antimontrichlorid 363.
- Thiosulfat-Ion, Bestimmung in Schwefelwassern 208.
- Thomasmehle, Nachweis von Rohphosphaten 223.
- Thomasschlacken-Phosphorsäure, Citronensäurelöslichkeit 228.
- Thorium, Mikrobestimmung in natürlichem Monazit 89.
- Tierische Gewebe, Bestimmung von Vitamin C 151.
- Tierisches Material, Bestimmung, anorganischer Stoffe 456; organischer Stoffe 461.
- Tinkturen, Farbreaktion zum Nachweis von vergälltem Alkohol 292.
- Tinte von Schriftzügen, Untersuchung und Identifizierung 79.
- Titan, Bestimmung, in Spezialstählen 117; in legierten Stählen 358; in Ton und Schamotten 61, 62.
- Titrationen, photoelektrische, Apparatur 355.
- Toluol-Xylol-Dampfgemische, Bestimmung in Raumluft 431.
- Tone, Bestimmung, von Titan 61, 62; von Aluminium 61, 62; von Calcium 62. — Schnellanalyse 61.
- Torfe, Kennzeichnung nach ihrer Neigung zur Selbstentzündlichkeit 297.
- Trasse, Analyse 315.
- Traßmörtel, Bestimmung von Calciumhydroxyd 314.
- Tricalciumorthophosphat, Konstitutionsänderung nach dem Schmelzen 229.
- Trikresol, Bestimmung von m-Kresol 292.
- Trimethylenglykol, Bestimmung in Rohglycerin 54.
- Trinkwasser, stufenphotometrische Bestimmung, von Sulfat 287; von Blei 288.
- Trockenöfen, Temperaturausgleich 198.
- Tryptophan, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Turbinenöle, Bestimmung der Verteerungszahl 303.
- Tutocain, gravimetrische Bestimmung 190. — Mikrochemische Unterscheidung von Novocain und Larcocain 237.
- Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Crackbenzin 309.
- Uran, Mikrobestimmung, in natürlichem Monazit 86; in künstlichem Monazit 94.
- Uranpräparate, Bestimmung von Vanadin 181.
- Urethan, Bestimmung, in Gegenwart von Amidopyrin, Theobromin, Cofein, Barbitursäure- und Carbamidderivaten 275; in Injektionsflüssigkeiten 275.

- Urtitersubstanzen in der Alkalimetrie 354.
- Vanadin, Bestimmung, kleiner Mengen in Uranpräparaten 181; in Eisen und Spezialstählen 359. — Analytisch verwertbare Verbindungen mit Oxychinolin 360.
- Vanadinstähle, Bestimmung von Titan 117.
- Vanillin, Farbreaktion mit m-Dinitrobenzol 292.
- Veramon, Reaktionen 464.
- Verbindungen, organische, Nachweis 290. — Bestimmung, von Halogen 50; von Arsen 50; von Phosphor 50.
- Verbrennungsmotor, Analyse der Auspuffgase 437.
- Verfälschung von Wasserzeichen 159.
- Vergiftungen, Nachweis von Schlafmitteln 66.
- Verkokungseigenschaften von Backkohlen, Zusammenhang mit deren Gehalt an löslichen Bestandteilen und der Elementaranalyse 296.
- Verkokungsfähigkeit von Kohle, Beurteilung 296.
- Veronal, mikrochemischer Nachweis 66.
- Verseifungszahl von Schellack, Bestimmung 375.
- Verterungszahl, Bestimmung in Isolier- und Turbinenölen 303.
- Verzinnungen, Bestimmung von Schwefel 208.
- Viscosität von Teer, Bestimmung 135. — Von Schmierölen, Gerät zur Bestimmung 300.
- Viscositäts-Temperaturfunktion, Bedeutung der Steilheit für die Güte der Schmiermittel 300.
- Vitamin A, chemischer Nachweis 70; biochemischer Nachweis 76; in Lebertran 71; in der Leber 72, 73; in Organen 72, 73; in Blutserum 73; im Körperfett 73; in Fett 73; in Butter 75, 76.
- Vitamin B₁, Nachweis und Wertbestimmung 146. — Reaktionen 147. — Bestimmung, in Reis 147; mit durch Vitamin B₁-Mangel erkrankten Tauben 148. — Isolierung und Erkennung 147. — Wachstumswirkung 148.
- Vitamin B₂, Bestimmung 149.
- Vitamin C, Nachweis und Bestimmung 149, 150, 153, 154; in Nahrungsmitteln 150; in pflanzlichen und tierischen Geweben 151, 152; in Citrussäften 151; in Blutserum 151; in Blut, Harn, Milch 152; in pflanzlichen Extrakten 152. — Titration in Citronen- und Orangensäften 220. — Darstellung 155, 156.
- Vitamin D, Nachweis und Bestimmung 156. — Bestimmung auf Grund der Heilwirkung der künstlich erzeugten Rachitis 157. — Darstellung 158.
- Vitamin E, Nachweis 159.
- Vitamine, Chemische Auswertung 219.
- Vollblut, Bestimmung, von Natrium 457; von Kieselsäure 460.
- Vulkanisationsfortschritte, Hilfsapparate zur mikroskopischen Beobachtung 452.
- Vulkanisierter Kautschuk, Bestimmung von Schwefel 448.
- Wachs, Bestimmung in Schellack 375.
- Wärmeregler aus Glas mit Quecksilberfüllung 198.
- Waschflaschen, Anwendung zur Einhaltung von bestimmten Temperaturen 433.
- Wasser, Bestimmung, des Natriums 120; von salpetriger Säure 283; des Gehaltes von flüssigem Schwefeldioxyd 213; in Drogen 384; natürliche, Bestimmung von Fluoriden mit dem photoelektrischen Colorimeter 38. — Prüfung auf Reinheit 368.
- Wasserdampf, Bestimmung in Gasen 434. — Apparatur 435.
- Wasserstoff, Bestimmung, in explosiven Flüssigkeiten 289; in Gasen 436; in technischem Kohlenoxyd 429. — Fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd 430. — Disponibler, Geräte zur Bestimmung in Brennstoffen 296.
- Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung mittels Glaselektroden 1.
- Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische, Eignung der Phosphorpipette zur Sauerstoffabsorption 429.
- Wasserstoffsuperoxyd, Reaktion mit Diphenylcarbazid 418.
- Wasserzeichen, Verfälschung 159.
- Weichgummiwaren, Bestimmung von Kautschuk und anorganischen Bestandteilen 449.
- Weißkalkfabrikation, konduktometrische Bestimmung von Chlor in den Abgasen 62.
- Weißmetalle, Bestimmung, von Zinn 123; von Antimon 123, 125; von

- Blei 123; von Kupfer 123, 124. — Analyse 122.
- Weißmetallrückstände, Bestimmung von Blei 128.
- Wismut, Bestimmung 41; in raffiniertem Blei 43; in Gegenwart von Chlor-Ion 43; neben großen Mengen anderer Metalle 45; jodometrische Mikrobestimmung in pharmazeutischen Präparaten 65. — Trennung von viel Kupfer 47, 49.
- Wolframstahl, Bestimmung von Mangan 263.
- Xylol-Dampfgemische, Bestimmung in Raumluft 431.
- Xylol-Toluol-Dampfgemische, Bestimmung in Raumluft 431.
- Zement, Bestimmung, von Sulfat 63; von Kalk 63; von Magnesium 63; von Eisenoxyd 63; der Lösungswärme abbinder Zemente 313; des spezifischen Gewichts 313. — Analyse 63. — Ermittlung der Korngrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche 313.
- Zentrifugieren zum Auswaschen kleiner Niederschlagsmengen 39.
- Zink, mikrochemischer Nachweis 280. — Bestimmung als Benzidinkomplex 438, 439; elektroanalytische Bestimmung von Blei 443; elektrolytische Bestimmung in Kautschukmischungen 450.
- Zinkquecksilberrhodanid, Löslichkeit in Gegenwart von Chloriden 16.
- Zinn, mikrochemischer Nachweis 280. — Bestimmung, von kleinen Mengen Antimon 125; in Lagermetall 120, 122; in Weißmetall 123; in Legierungen 124, 125.
- Zinnaufgaben, Bestimmung von Schwefel 208.
- Zubereitungen aus Strychnosamen, Gehaltsbestimmung 240.
- Zucker, Bestimmung, in Blut und Plasma 461; in Serum 461.
- Zuschläge, Bestimmung in Portlandzement 315.
- Zuschlagstoffe, Bestimmung des spezifischen Gewichts 313.

R

